

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 557 983**

51 Int. Cl.:

C08G 63/183 (2006.01)

C08G 63/80 (2006.01)

C08G 63/181 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2012 E 12809760 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.09.2015 EP 2794715**

54 Título: **Proceso para policondensación en fase sólida**

30 Prioridad:

22.12.2011 EP 11195069

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

01.02.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

CHRISTEL, ANDREAS

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 557 983 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 policondensación en fase sólida

La presente invención se refiere a un proceso para policondensación en fase sólida de poliésteres, principalmente de tereftalato de polietileno o de copolímeros del mismo.

5 Habitualmente los poliésteres se preparan a partir de los monómeros correspondientes (especialmente ácidos dicarboxílicos y dioles) mediante una reacción de policondensación en fase de fusión. Por la naturaleza del proceso, solamente un poliéster que tiene un peso molecular máximo determinado puede prepararse mediante la policondensación en fase de fusión. A fin de preparar poliésteres que tienen un peso molecular relativamente alto, tal como se requiere para diversas aplicaciones industriales, el poliéster de peso molecular bajo (también denominado prepolímero) que se obtiene de la policondensación en la fase de fusión se somete a una policondensación en estado sólido. En estado sólido esencialmente no ocurre una degradación térmica del polímero.

10 En la policondensación en fase sólida (también denominada *solid state polycondensation* o abreviada SSP) el poliéster de bajo peso molecular se calienta a una temperatura de 180 °C hasta un máximo de 5 °C por debajo de su punto de fusión. La reacción de SSP se encuentra descrita detalladamente en la bibliografía (por ejemplo, Scheirs/Long (editores.), *Modern Polyesters*, Wiley 2003, isb. pp. 153-244).

15 Puesto que la reacción de SSP es una reacción de equilibrio, los productos secundarios de la reacción de SSP (agua, monómeros tales como etilenglicol, subproductos tales como acetaldehído u oligómeros) tienen que retirarse de manera efectiva del recipiente de reacción a fin de lograr un peso molecular alto deseado del poliéster. El retiro de estos productos secundarios se efectúa aplicando una presión reducida o con la ayuda de un gas inerte tal como nitrógeno que fluye a través del recipiente de reacción a fin de transportar los subproductos afuera del recipiente de reacción.

20 Ambos procesos tienen desventajas. El retiro eficiente de los productos secundarios del recipiente de reacción requiere una gran cantidad de gas inerte que tiene que llevarse a través del espacio de reacción. Si bien se divulgan valores R de 0,1 a 0,6 o 0,7 en el estado de la técnica (US-3,756,990; EP-0 810 250 B1), donde el valor R se define como la proporción de la cantidad horaria de gas que fluye a través del espacio de la reacción a la cantidad horaria de polímero que fluye a través del espacio de la reacción. Sin embargo, por lo regular, se emplean valores R mucho más altos. En la US-4,876,326 se divulga una reacción de SSP en la cual ésta puede realizarse a un valor R más bajo en condiciones específicas (corriente de gas pulsante, pero principalmente la utilización de un polímero en forma de pastillas porosas). Este proceso está limitado, no obstante, a las condiciones específicas descritas allí y por lo tanto su aplicabilidad está restringida. Por lo tanto, las cantidades de gas divulgadas como necesarias en el estado de la técnica son tan grandes que tiene que proporcionarse una purificación de gas, complicada por razones de costes (una pérdida de una cantidad tan grande de gas inerte no es aceptable económicamente).

25 Para retirar de manera eficiente los productos secundarios aplicando vacío, en el espacio de la reacción tienen que generarse y mantenerse condiciones suficientemente intensas de vacío. De acuerdo con Scheirs/Long (editores), *Modern Polyesters*, Wiley 2003, página 234, en el espacio de reacción se requiere la presión más baja posible; normalmente, el proceso se realiza a una presión de 0,2 mbar. En la WO 2007/116022 se divulga la realización de una reacción de SSP en condiciones de 0,01 a 1 mbar. En la US-3,960,817 se describe una reacción de SSP a presiones menores a 1 Torr (es decir menores a 1,33 mbar). De manera análoga, en la WO 2004/106025 se realiza una reacción de SSP a presiones por debajo de 1 mbar. Estos procesos del estado de la técnica tienen en común que se requiere una tecnología complicada y costosa para producir vacío a fin de lograr y mantener las bajas presiones requeridas en el espacio de reacción. Puesto que solamente muy pequeñas cantidades de gas inerte pueden fluir a través del espacio de la reacción debido a las bajas presiones que deben ajustarse, puede darse una condensación de los subproductos y de ésta pueden resultar problemas de corrosión y bloqueo en la bomba de vacío.

45 Un objeto de la presente invención fue superar los problemas arriba descritos del estado de la técnica.

De acuerdo con la presente invención se ha encontrado de manera sorprendente que la reacción de SSP conocida de poliésteres puede operarse de manera eficiente y más económica cuando se emplea una combinación de presión moderadamente reducida y un flujo bajo de gas inerte a través del espacio de reacción.

50 Por lo tanto, la presente invención proporciona un proceso para la policondensación en estado sólido de poliésteres, preferiblemente tereftalato de polietileno o copolímeros del mismo, caracterizado porque la policondensación en estado sólido se lleva a cabo usando partículas de prepolímero de poliéster en un espacio de reacción en el cual se establece una presión absoluta en el intervalo de 10 mbar a 200 mbar, preferentemente 20 a 150 mbar, y un flujo de gas de proceso en el intervalo de valor de R desde 0,005 hasta 0,05.

55 El valor R se define como la proporción de la cantidad horaria del gas de proceso (en kg) que fluye a través del espacio de reacción a la cantidad horaria de polímero (en kg) que fluye a través del espacio de reacción:

$$R = \frac{m(\text{Gas}) / h}{m(\text{Polímero}) / h}$$

5 En el estado de la técnica hasta ahora han sido considerados necesarios valores de R de al menos 0,1 para llevar a cabo una reacción de SSP en condiciones convencionales, generalizadas, a fin de retirar eficientemente los subproductos formados en la reacción de SSP y desplazar el equilibrio de reacción hacia el lado del producto (es decir, en la dirección de los polímeros que tienen un peso molecular más alto). Tal como se ha indicado en la presente, aquí siempre es necesario hacer circular cantidades tan grandes de gas inerte a través del espacio de reacción que su pérdida no es aceptable económicamente. Por consiguiente, tienen que suministrarse y realizarse pasos complicados de purificación de gas.

10 Por lo contrario, el proceso de la invención puede realizarse a valores de R significativamente más bajos y, por lo tanto, con cantidades de gases significativamente más pequeñas. El retiro reducido de subproductos del espacio de reacción por parte del gas inerte debido a la cantidad reducida de gas se compensa por la aplicación simultánea de un vacío moderado. Se ha mostrado que se obtiene un retiro satisfactorio de los subproductos incluso cuando, adicionalmente a la corriente de gas arriba descrita a través del espacio de reacción, a un valor R en el intervalo de 0,005 hasta 0,05, se aplica una presión reducida al espacio de reacción tal que en el espacio de reacción se establezca una presión absoluta en el rango desde 10 mbar hasta 200 mbar, preferiblemente desde 20 hasta 150 mbar.

Debido al hecho de que al aparato de SSP tiene que aplicarse un vacío menor que el descrito hasta entonces en el estado de la técnica, se reduce la inversión en términos de aparatos para generar y mantener la presión reducida o vacío.

20 En el proceso de la invención se transporta una cantidad suficientemente grande de gas de proceso a través del espacio de reacción, de manera que se reduce considerablemente el riesgo de condensación de subproductos del gas de escape por sobresaturación o ya no se presenta.

25 De acuerdo con una modalidad particularmente preferida de la presente invención, el proceso se realiza en condiciones de un flujo de gas a través del espacio de reacción y de un vacío en el espacio de reacción de modo que resulte un valor S de al menos 0,3/bar, preferentemente de al menos 0,8/bar. El valor S se define tal como sigue:

$$S = \frac{R}{\text{Presión absoluta (bar)}} = \frac{m(\text{Gas}) / h}{m(\text{Polímero}) / h \cdot \text{Presión absoluta (bar)}}$$

La presente invención se describe a continuación en detalle, con referencia a figuras y ejemplos no limitantes.

30 La Fig. 1 es una representación gráfica de la relación entre el valor R y la presión absoluta en la reacción de SSP de acuerdo con la invención.

La Fig. 2 es una primera modalidad de un aparato según la invención.

La Fig. 3 es una segunda modalidad de un aparato según la invención.

35 En la Fig. 1 se ilustran gráficamente las regiones del proceso que pueden usarse según la invención. La región rectangular describe la ventana de proceso A con un valor R desde 0,005 hasta 0,05 y una presión absoluta desde 10 mbar hasta 200 mbar, en la cual puede realizarse el proceso según la invención. Dentro de esta ventana está contenido el rango preferido B, caracterizado por el triángulo gris, en el cual el valor S es de al menos 0,3/bar (definido por un valor R de 0,005 a una presión absoluta de 16,7 mbar y un valor R de 0,05 a una presión absoluta de 166,7 mbar). Dentro de este triángulo gris se encuentra la región C que es particularmente preferida según la invención y en la cual el valor S es de al menos 0,8/bar (definido por un valor R de 0,008 a una presión absoluta de 10 mbar y un valor R de 0,05 a una presión absoluta de 62,5 mbar).

40 El proceso de la invención sirve para producir un poliéster, en cuyo caso principalmente se prefiere la producción de un tereftalato de polietileno o de uno de sus copolímeros.

45 Los poliésteres son policondensados cristalizables, termoplásticos, tales como por ejemplo tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polibutileno (PBT), poli(tereftalato de trimetilo) (PTT), naftalato de polietileno (PEN), poli(naftalato de trimetilo) (PTN), polihidroxialcanoatos o polilactidas que están presentes ya sea como homopolímeros o como copolímeros. Los poliésteres se obtienen mediante policondensación de sus monómeros, usualmente un componente diol (por ejemplo, componentes diol lineales o cíclicos que tienen de 2 a 10 átomos de carbono) y un componente de ácido dicarboxílico (por ejemplo, componentes de ácido dicarboxílico aromático que

tienen usualmente de 1 a 3 anillos aromáticos). En lugar del ácido dicarboxílico también es posible usar sus diésteres correspondientes, en particular éster de dimetilo. En lugar de los componentes diol y ácido dicarboxílico también es posible usar, en calidad de monómeros A, componentes que tienen al menos un grupo de ácido carboxílico y un grupo alcohol (por ejemplo, compuestos de la fórmula



donde R representa habitualmente un hidrocarburo alifático con 1 hasta 15 átomos de carbono y $n = 0$ hasta 10, habitualmente 0 hasta 3).

10 En la reacción de policondensación se desprende un producto de reacción con bajo peso molecular. La policondensación puede efectuarse directamente entre los monómeros o mediante un intermediario que se convierte a continuación mediante transesterificación, en cuyo caso la transesterificación puede proceder a su vez con el desprendimiento de un producto de reacción de bajo peso molecular o mediante polimerización con apertura de anillo. El poliéster obtenido de esta manera es esencialmente lineal, en cuyo caso puede formarse un pequeño número de ramificaciones. El poliéster puede ser un material nuevo o un material reciclado.

15 Al poliéster pueden adicionarse aditivos. Aditivos adecuados son, por ejemplo, catalizadores, tintes y pigmentos, bloqueadores de UV, auxiliares de procesamiento, estabilizantes, modificadores de impacto, agentes propelentes (de soplado) químicos y físicos, materiales de carga, agentes de nucleación, agentes ignífugos (retardantes de llama), plastificantes, partículas que mejoran propiedades de barrera o propiedades mecánicas, cuerpos de refuerzo tales como esferas o fibras y también sustancias reactivas, por ejemplo absorbentes de oxígeno, absorbentes de acetaldehído o sustancias que incrementan el peso molecular, etc.

20 Como catalizadores pueden usarse elementos metálicos, por ejemplo antimonio, germanio, aluminio o titanio, o también manganeso, cobalto, zinc, estaño o calcio. El contenido de los elementos metálicos en el poliéster se encuentra usualmente entre 5 y 400 ppm, en cuyo caso se prefiere un contenido de antimonio entre 20 y 300ppm, un contenido de germanio entre 10 y 150ppm, un contenido de aluminio, manganeso, cobalto, zinc o calcio entre 10 y 200ppm o un contenido de titanio entre 5 y 20ppm.

25 Un poliéster utilizado frecuentemente, ante todo para producir cuerpos huecos como, por ejemplo, botellas, es tereftalato de polietileno (PET). El tereftalato de polietileno se obtiene mediante policondensación, desprendiéndose productos de reacción de bajo peso molecular, de sus monómeros, un componente diol y un componente ácido dicarboxílico. En este caso, los componentes diol consisten principalmente en más de 90% molar de etilenglicol (1,2-etandiol) y los componentes de ácido dicarboxílico consisten principalmente en más de 90% molar de ácido tereftálico, en cuyo caso el contenido de comonómeros se encuentra en total habitualmente entre 1 y 15 % molar, principalmente entre 2 y 10 % molar. En lugar del ácido tereftálico también puede emplearse su diéster correspondiente, principalmente éster de dimetilo. El contenido de comonómero corresponde a la suma del contenido de comonómero de diol y el contenido de comonómero de ácido dicarboxílico. El contenido de comonómero diol se determina como el número de moles de los comonómeros de diol respecto al número total de moles de los dioles. El contenido de comonómeros de ácido dicarboxílico se determina como el número de moles de los comonómeros de ácido dicarboxílico respecto del número total de moles de los ácidos dicarboxílicos. Como comonómeros se consideran además otros compuestos de diol y de ácido dicarboxílico lineales, cíclicos o aromáticos. Comonómeros típicos son dietilenglicol (DEG), ácido isoftálico (IPA) o 1,4-bis(hidroximetil)-ciclohexano (CHDM). Como productos de reacción con peso molecular bajo se generan, por ejemplo, agua, etilenglicol, acetaldehído, metanol, así como otros dioles opcionales.

45 Para producir partículas de prepolímero de poliéster, primero se produce un prepolímero de poliéster fundido que se enfría a continuación y se moldea para formar partículas. El prepolímero de poliéster fundido se produce mediante policondensación de los monómeros en la fase líquida (policondensación en fase de fusión). El policondensado fundido se produce usualmente en un proceso continuo. Aquí, tienen lugar primero una etapa de mezclado de monómeros (producción de pasta), una etapa de esterificación y luego una etapa de pre-policondensación al vacío. En el proceso de preparación convencional de poliéster también tiene lugar una etapa de policondensación en un reactor de alta viscosidad (también denominado *finisher* (de acabado)) al vacío. Esto da lugar a la formación de un prepolímero que tiene una viscosidad intrínseca típica entre 0.35 dl/g y 0.8 dl/g, principalmente por encima de 0.5 dl/g y por debajo de 0.75 dl/g. La preparación del poliéster también puede realizarse en un proceso de lotes. Todo esto es bastante conocido (cf. por ejemplo Scheirs/Long (editores), *Modern Polyesters*, Wiley 2003, capítulo 2.4.1).

50 Como una alternativa, puede omitirse la etapa de policondensación, mencionada antes, en el reactor de alta viscosidad. Esto da lugar a la formación de un prepolímero de poliéster de baja viscosidad que tiene una viscosidad intrínseca normalmente entre 0.2 dl/g y 0.5 dl/g, principalmente por encima de 0.3 dl/g y por debajo de 0.45 dl/g.

55 La producción del prepolímero de poliéster fundido también se efectúa de manera alterna fundiendo poliésteres como producto crudo. Esto puede realizarse, por ejemplo, mediante una amasadora o un extrusor continuos o también en un reactor de polimerización. Los poliésteres en este caso se encuentran presentes en forma sólida, por ejemplo como granulado, polvo o trozos. Habitualmente es ventajoso secar los poliésteres antes de fundirlos.

Después de fundir, opcionalmente puede llevarse a cabo otro paso de policondensación. Asimismo, un poliéster que ya tiene alta viscosidad también puede llevarse a un nivel de viscosidad más bajo mediante fusión y despolimerización. El prepolímero de poliéster fundido también puede producirse a partir de una mezcla de poliéster recién polimerizado y poliéster fundido, en cuyo caso el poliéster fundido puede adicionarse al poliéster recién polimerizado al final de la sección de polimerización o en un paso intermedio. Particularmente, cuando se funden poliésteres reciclados es ventajoso ensayar el material fundido mediante medición en línea o remota de las características de calidad, por ejemplo viscosidad o color, antes que se combine con el material fundido recién polimerizado, a fin de poner aparte los productos opcionales menos valiosos, por ejemplo en un aparato aparte de granulación, y de esta manera prevenir la contaminación del material recién hecho. La medición en línea se realiza directamente en el prepolímero fundido. La medición remota puede realizarse en una corriente lateral del material fundido o en un espécimen de prueba, un cordón, una banda, gránulos o similares producidos a partir del mismo.

El prepolímero de poliéster fundido usualmente se somete a una filtración a fin de eliminar impurezas sólidas; dependiendo de la viscosidad, aquí se usan tamices que tienen aberturas de malla en el intervalo de 5 a 150 µm.

De acuerdo con la invención, se produce un prepolímero de poliéster fundido que tiene una viscosidad intrínseca entre 0.35 y 0.80 dl/g, preferiblemente por encima de 0.45 dl/g, principalmente por encima de 0.5 dl/g y preferiblemente por debajo de 0.75 dl/g, principalmente por debajo de 0.70 dl/g. La viscosidad intrínseca (IV) indica en este caso la viscosidad de la solución y se determinan mediante el siguiente método:

Para medir la viscosidad de la solución se utiliza una mezcla de fenol/diclorobenceno (50 : 50 % en peso) en calidad de solvente. La muestra de poliéster se disuelve en una concentración de 0.5 % (0.5 g/dl) durante 10 minutos a 130 °C. La medición de la viscosidad relativa (R.V.) se realiza a 25 °C usando un viscosímetro Ubbelohde (según el procedimiento DIN No. 53728, parte 3 de enero de 1985).

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

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

Usando los métodos de medición de arriba (concentración del polímero C = 0.5g/dl y la constante de Huggins $K_H=0.35$), se obtiene la siguiente ecuación:

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

La viscosidad del poliéster puede reportarse como viscosidad intrínseca (IV) o como peso molecular promedio (Mn promedio en número). Para convertir un valor IV medido en fenol: diclorometano = 1:1 al peso molecular promedio se usa la ecuación

$$IV = k * Mn^a$$

En la cual $k=2.1 \cdot 10^{-4}$ y $a=0.82$.

Esta ecuación es aplicable en general a los datos publicados si no se indica explícitamente otra mezcla de solventes y los factores de conversión correspondientes a ésta.

La concentración de grupos extremos (EGN) puede calcularse a partir del peso molecular promedio usando la ecuación:

$$EGN = \frac{2 \cdot 10^6}{Mn}$$

En la cual Mn está en g/mol y EGN resulta en mol/t.

Por medio de la concentración de los grupos extremos carboxilo (C_{COOH}) y de la concentración de los grupos extremos, puede calcularse el contenido de los grupos extremos individuales, en cuyo caso para simplificar sólo se toma en cuenta la presencia de grupos extremos hidroxilo y carboxilo, de modo que $EGN = C_{COOH} + C_{OH}$.

Contenido de grupos extremos carboxilo $X_{COOH} = C_{COOH}/EGN$;

Contenido de grupos extremos hidroxilo $X_{OH} = c_{OH}/EGN = (1 - X_{COOH})$

Aquí, c_{COOH} es la concentración de grupos extremos carboxilo en mol/t y c_{OH} es la concentración de grupos extremos hidroxilo en mol/t.

5 Según una modalidad preferida de la presente invención, las cantidades de los componentes de diol y de los componentes de ácido dicarboxílico y también las condiciones en el proceso de producción de pre-poliéster se seleccionan de tal manera que se forme un pre-poliéster que tenga un contenido de grupos extremos carboxilo entre 0.25 y 0.6, en cuyo caso el contenido de grupos extremos carboxilo se encuentra preferiblemente por encima de 0.30, principalmente por encima de 0.35, y preferiblemente por debajo de 0.55, principalmente por debajo de 0.5.

10 Las partículas pueden formarse de varias maneras a partir del prepolímero de poliéster fundido. Es posible emplear trituración de grumos, cuerdas o bandas formadas a partir del polímero fundido, o moldear directamente partículas convirtiéndolas en gotas o atomizándolas, por ejemplo. El enfriamiento y el moldeo del prepolímero de poliéster fundido se realizan usualmente mediante granulación. Durante la granulación, el prepolímero de poliéster fundido se presiona, por ejemplo, a través de una boquilla con una abertura (agujero) o una pluralidad de aberturas y se corta o se rompe para formar gotas. Las aberturas de la boquilla son redondas habitualmente pero pueden tener un perfil
15 diferente, por ejemplo aberturas similares a ranuras. Debe asegurarse que la cantidad de flujo del producto por agujero de la boquilla se mantenga dentro de un intervalo estrecho en el tiempo y en el espacio; la desviación estándar de las cantidades individuales de flujo de producto debe mantenerse entre 0.1 y 10%. A fin de lograr esto, dependiendo de la posición de un agujero de la boquilla pueden variarse sus diámetros o sus longitudes. Simultáneamente deben asegurarse condiciones de alimentación de la corriente tan uniformes como sean posibles
20 (presión, velocidad, temperatura, viscosidad, etcétera) de los agujeros individuales de la boquilla. El cortado puede llevarse a cabo directamente a la salida de la boquilla o solamente después de pasar por una sección de tratamiento.

25 El prepolímero de poliéster fundido se solidifica mediante enfriamiento. Esto puede efectuarse con la ayuda de un medio refrigerante líquido (por ejemplo, agua, etilenglicol) o un medio refrigerante gaseoso (por ejemplo, aire, nitrógeno, vapor) o por contacto con una superficie fría; también son concebibles las combinaciones de los medios refrigerantes. El enfriamiento puede tener lugar simultáneamente, por ejemplo, antes o después de moldear las partículas. Si se utiliza un medio refrigerante líquido, éste tiene que separarse y dicha separación se lleva a cabo parcialmente por medio de separadores simples, por ejemplo tamices o rejillas, y adicionalmente por medio de fuerza centrífuga, por ejemplo en un secador de centrífuga, mediante impactos, por ejemplo en un secador de
30 impacto, y/o por medio de una corriente de gas.

Los procesos de granulación conocidos son, por ejemplo, rotomoldeo, granulación de cuerda, granulación de anillo de agua, granulación bajo agua o granulación de cabeza (también llamada granulación *hot face*), así como rompimiento en gotas o atomización. Tales procesos se encuentran descritos, por ejemplo, en las WO 00/23497, WO 01/05566, WO05/087838, WO 03/054063 y WO 96/22179.

35 El tamaño de gránulos promedio debe estar entre 0.1mm y 10mm, preferiblemente entre 0.5mm y 3mm y principalmente entre 0.85 y 2.5mm. Como tamaño promedio de gránulo es válido el promedio estadístico del diámetro de gránulo promedio, el cual se obtiene del promedio de la altura, longitud y anchura del gránulo. La distribución de tamaños de gránulo debe mantenerse en un rango estrecho. La desviación estándar para los pesos de gránulo de 100 gránulos medidos está preferiblemente entre 2 y 20%. Los gránulos pueden tener una forma
40 definida de gránulo, por ejemplo cilíndrica, esférica, con forma de gota, similar a la esférica una forma de diseño tal como se propone, por ejemplo, en EP0541674B1. Pueden usarse gránulos sólidos o gránulos porosos obtenidos, por ejemplo, mediante espumado, sinterización y similares.

45 El enfriamiento puede realizarse a una temperatura que está por debajo de la temperatura de transición vítrea del poliéster, lo cual permite almacenar y/o transportar los gránulos por un período más largo de tiempo. No obstante, la temperatura promedio de los gránulos de prepoliéster también puede mantenerse a un nivel relativamente alto a fin de mejorar la eficiencia energética de los procesos subsiguientes. Para este propósito, es posible incrementar la temperatura del medio refrigerante y/o hacer correspondientemente breve el tiempo de residencia en el medio refrigerante.

50 Aunque una cristalización parcial puede llevarse a cabo durante la producción de las partículas de prepolímero de poliéster, usualmente es necesario un paso de cristalización para obtener partículas parcialmente cristalinas de prepolímero de poliéster. La cristalización puede tener lugar independientemente o acoplada a la producción de partículas. Puede combinarse una cantidad de aparatos para producir partículas con un aparato de cristalización. La cristalización puede tener lugar en un paso o en un conjunto de pasos y por lo tanto en un aparato o en un conjunto de aparatos conectados en serie. La cristalización puede realizarse de manera continua o por lotes. La cristalización
55 puede realizarse opcionalmente en dos o más aparatos operados en paralelo.

La cristalización se realiza mediante los métodos conocidos en el estado de la técnica, por ejemplo mediante cristalización térmica, mediante cristalización inducida por solvente o mediante cristalización provocada por

- estiramiento mecánico. La cristalización se realiza preferiblemente de una manera térmica, por lo cual se genera de manera térmica un policondensado, en parte cristalino. La cristalización debe realizarse a una temperatura adecuada durante un tiempo de residencia adecuado. Mediante la cristalización debe lograrse al menos un grado de cristalización que permita un tratamiento térmico posterior, tal como por ejemplo un secamiento o una policondensación en fase sólida, sin que por esto ocurra allí una aglomeración o formación de grumos.
- 5
- El intervalo adecuado de temperaturas puede verse cuando se grafica el tiempo de cristalización medio ($t_{1/2}$), medido mediante DSC, como una función de la temperatura. Éste se limita por encima y por debajo por la temperatura a la cual el tiempo de cristalización medio alcanza alrededor de 10 veces el tiempo mínimo de cristalización de valor medio $t_{1/2min}$. Debido a que los tiempos de cristalización de valor medio muy breves (t) pueden determinarse solamente con dificultad, en calidad de valor mínimo se usa $t_{1/2min} = 1$ minuto. El tiempo adecuado de cristalización es dado por el tiempo para calentar el producto hasta la temperatura de cristalización más al menos el valor de cristalización medio a la temperatura dada, y preferiblemente se toman en cuenta 2-20 tiempos de valor medio en el tiempo de calentamiento a fin de lograr un grado suficiente de cristalización.
- 10
- A fin de impedir aglomeración de las partículas de prepolímero que se están cristalizando, éstas deben mantenerse en movimiento relativamente entre sí. Los reactores adecuados de cristalización son reactores de vibración, reactores de rotación, reactores que tienen agitadores y reactores a través de los cuales puede hacerse pasar un gas de proceso, en cuyo caso la velocidad de flujo del gas de proceso tiene que ser suficiente para mover las partículas del prepolímero. Se prefieren velocidades de flujo en el intervalo de 1 - 6 m/s, principalmente mayores a 1.5 m/s y menores a 4 m/s. La velocidad del gas corresponde a la velocidad del gas en el cilindro vacío, es decir la cantidad de gas por unidad de tiempo dividida por la sección transversal del espacio de tratamiento. Reactores de cristalización particularmente adecuados son cristalizadores de lecho móvil o de lecho fluidizado puesto que estos no tienden a formar polvo.
- 15
- En el caso del tereftalato de polietileno, el intervalo adecuado de temperaturas se encuentra entre 100 y 220°C, y un grado de cristalización de al menos 25%, preferiblemente de al menos 30%, se logra en 5 hasta 20 minutos.
- 20
- La cristalización puede llevarse a cabo desde el estado de vidrio, es decir después de enfriar temporalmente a una temperatura por debajo de la temperatura de cristalización, en particular por debajo de la temperatura de transición vítrea T_g . También son adecuados los procesos en los que se lleva a cabo la cristalización al menos parcialmente a partir del material fundido, en cuyo caso ocurre un incremento en la cristalinidad durante la fase de refrigeración y/o la fase de retención a temperatura elevada. Si la temperatura de las partículas del prepolímero de poliéster está por debajo de la temperatura adecuada de cristalización cuando las partículas entran en el proceso de cristalización, las partículas del prepolímero de poliéster tienen que calentarse. Esto puede efectuarse, por ejemplo, por medio de una pared calentada del reactor de cristalización, mediante elementos internos insertados en el reactor de cristalización, por medio de radiación o soplando hacia dentro un gas caliente de proceso.
- 25
- Simultáneamente con el incremento del grado de cristalización, también pueden retirarse residuos opcionales del líquido que surgen del proceso de granulación. Si se usa un gas de proceso en circulación en el proceso de cristalización, a éste tiene que adicionarse suficiente gas fresco o gas de proceso purificado a fin de impedir acumulación excesiva de líquido o de otras sustancias que se difunden. En calidad de gases de proceso es posible usar, por ejemplo, aire, vapor de agua o gases inertes tales como nitrógeno, CO_2 o mezclas de los mismos. Los gases de proceso pueden contener aditivos que reaccionan con el producto que va a tratarse o se depositan pasivamente sobre el producto que va a tratarse.
- 30
- Otros aparatos tales como intercambiadores de calor, aparatos para separación tales como filtros o ciclones, aparatos para el transporte de gas tales como sopladores, compresores o ventiladores, sistemas de purificación de gas tales como lavadores de gas, sistemas de combustión o sistemas de adsorción, o accesorios de válvulas tales como capas, válvulas o ramificaciones, pueden integrarse al circuito de gas de proceso.
- 35
- Las partículas de prepolímero de poliéster pueden someterse opcionalmente a un tratamiento para reducir su tendencia a aglomerarse antes de la cristalización, tal como se describe en PCT/CH2008/000389.
- 40
- Las partículas de prepolímero de poliéster pueden calentarse opcionalmente antes de la cristalización. Esto puede llevarse a cabo en una etapa de precalentamiento, en cuyo caso el suministro de calor puede originarse de un paso de refrigeración posterior, tal como se describe en la EP 01789469 B1. Como una alternativa, el calor también puede generarse directamente para la etapa de precalentamiento o puede efectuarse mediante recuperación de calor desde una fuente de calor en un proceso precedente de polimerización en estado fundido. En la producción de tereftalato de polietileno como fuente de calor para la etapa de precalentamiento es posible usar, por ejemplo, el vapor de agua que viene de la columna para separación de agua.
- 45
- Aparatos particularmente adecuados para la cristalización son los aparatos de lecho fluidizado tal como se describen, por ejemplo, en la EP-1 425 146 A2. El calentamiento a la temperatura de cristalización y la subsiguiente cristalización pueden realizarse en uno o más aparatos de cristalización. El tamaño de los aparatos requeridos se indica por la suma de todas las áreas de las placas de tamices de los aparatos, en cuyo caso resultan áreas de
- 50
- 55

placa de tamices desde 10 hasta 100 m² para tratamiento entre 40 y 100 t/h. En el caso de la cristalización de gránulos fríos de PET se necesitan áreas de placa de tamices entre 20 y 60 m².

5 Después de la cristalización puede ser necesario un paso para calentar las partículas de prepolímero de poliéster parcialmente cristalino a una temperatura de reacción adecuada a fin de obtener partículas de prepolímero de poliéster calentadas. El calentamiento puede tener lugar de manera independiente o acoplado a la cristalización. Puede combinarse una pluralidad de aparatos para cristalización con un aparato para calentamiento. El calentamiento puede tener lugar en un paso o en una pluralidad de pasos y por lo tanto en un aparato o en una pluralidad de aparatos conectados en serie. El calentamiento puede realizarse de manera continua o por lotes. El calentamiento puede realizarse opcionalmente en dos o más aparatos operados en paralelo. Aparatos adecuados para calentar son reactores de rotación, reactores que tienen agitadores y también reactores a través de los cuales fluye gas de proceso.

Después de calentar, la reacción de SSP de acuerdo con la invención se lleva a cabo para obtener partículas de poliéster que tienen una viscosidad intrínseca entre 0.70 y 0.95 dl/g, principalmente por encima de 0.75 dl/g. El incremento en la viscosidad intrínseca debe ser al menos de 0.05, principalmente de al menos 0.1 dl/g.

15 La reacción de SSP de las partículas calentadas de prepolímero de poliéster se lleva a cabo preferiblemente en un reactor adecuado, esencialmente vertical. De acuerdo con la invención, las partículas calentadas de prepolímero de poliéster se introducen en la parte superior del reactor y como resultado de esto las partículas de poliéster fluyen a través del reactor desde arriba hacia abajo por la acción de gravedad. Las partículas de poliéster fluyen a través del reactor como un lecho fijo, el cual también se denomina lecho fijo o móvil. En este caso se busca un espectro de tiempo de residencia tan estrecho como sea posible de las partículas individuales. Debe impedirse la fluidización u otro mezclado activo de las partículas.

25 La reacción de SSP se efectúa en un intervalo de temperaturas desde 180°C hasta 5° por debajo del punto de fusión cristalino de las partículas de poliéster, preferiblemente desde 5° hasta 80 °C por debajo del punto de fusión cristalino de las partículas de poliéster, y se prefieren temperaturas con menos de 60 °C y/o con más de 20 °C por debajo del punto de fusión cristalino de las partículas de policondensado. Debido a la reacción y a la cristalización que avanza durante la reacción, la temperatura de las partículas de poliéster puede incrementarse entre 1 y 20 °C, y la temperatura máxima que se genera de esta manera tiene que encontrarse en el intervalo de la temperatura de reacción adecuada. En el caso de tereftalato de polietileno, la temperatura adecuada de reacción de SSP está en un intervalo de temperatura desde 190 °C hasta 240 °C, y se prefieren temperaturas por debajo de 225°C, principalmente por debajo de 220°C.

El tiempo adecuado de reacción está entre 2 y 30 horas, en cuyo caso por razones económicas se prefieren tiempos de residencia menores a 24 horas, particularmente menores a 20 horas y mayores a 6 horas, preferiblemente más de 8 horas.

35 La presente invención se refiere además a un aparato para realizar el proceso descrito arriba para la policondensación en estado sólido de los poliésteres, preferiblemente tereftalato de polietileno o copolímeros del mismo, el cual comprende un reactor que tiene una entrada de materiales en su región de tapa y una salida de materiales en la región del fondo, opcionalmente una línea de alimentación de gas de proceso en la región del fondo del reactor y un sistema de vacío conectado a la región de la tapa del reactor, reservorios antes de la entrada de materiales y después de la salida de materiales del reactor, en cuyo caso el reservorio dispuesto antes o después de la salida de materiales del reactor tiene una línea de alimentación de gas de proceso cuando la línea de alimentación de gas de proceso no está presente en el reactor, y dispositivos de cierre entre los reservorios y la entrada de materiales y la salida de materiales del reactor y también antes y después de los reservorios.

45 La reacción de SSP según la invención tiene lugar en un espacio de reacción que está conectado al menos un sistema de vacío y a una línea de alimentación de gas. De acuerdo con la invención, el sistema de vacío es preferiblemente una unidad de vacío de una o de dos etapas. De acuerdo con la invención, pueden usarse sistemas convencionales de vacío tales como bombas de vacío; es una ventaja de la presente invención que no tenga que usarse sistemas de vacío de alto rendimiento puesto que en el espacio de la reacción tienen que alcanzarse presiones absolutas solamente de 10 a 200 mbar.

50 El espacio de reacción, tal como se ha descrito antes, puede ser un reactor vertical o de manera alternativa un reactor horizontal giratorio. Tales reactores horizontales son conocidos, por ejemplo, de la DE 102 25 075 A1.

55 El reactor puede estar solamente aislado (cuando el prepolímero de poliéster ya se ha llevado a la temperatura de reacción requerida antes de introducirse al reactor). Las líneas de alimentación para las partículas de poliéster pueden integrarse al reactor o al menos en el aislamiento alrededor del reactor, por lo cual pueden reducirse las pérdidas de calor de la línea de transporte. Como alternativa, el reactor puede calentarse. El calentamiento del reactor puede efectuarse a través de la pared del reactor, por medio de accesorios internos calentados en el reactor o por medio de ondas electromagnéticas (microondas o radiadores de IR) en el interior del reactor.

- El gas de proceso se alimenta usualmente en el extremo inferior del reactor y se retira en el extremo superior del reactor, lo que da lugar a una corriente de gas de proceso en contracorriente con el flujo de las partículas de poliéster. A la inversa, también es concebible una cocorriente desde el extremo superior del reactor hacia el extremo inferior del reactor. En el caso de un reactor horizontal, el gas de proceso se introduce usualmente en un extremo y se retira en el otro extremo, en cuyo caso la introducción puede llevarse a cabo en la dirección de flujo de la corriente del producto (co-corriente) o en la dirección opuesta (contracorriente). Como una alternativa, puede efectuarse la introducción a través de una pluralidad de puntos de introducción en la pared del reactor, como resultado de lo cual se forma esencialmente una corriente cruzada.
- El reactor puede tener accesorios internos integrados, por ejemplo para ecualizar las opciones de flujo o que sirven como entrada de gas o para reducir la presión de producto. Los reactores de este tipo se describen, por ejemplo, en los documentos EP1337321B1, US6010667 y DE102007031653A1 los cuales se incorporan a la presente invención.
- El flujo de producto de las partículas de prepolímero de poliéster adentro y afuera del reactor es regulado mediante los dispositivos de cierre tales como compuertas de ruedas celulares, tornillos, válvulas desplazadoras, aparatos de descarga del espacio de reacción, dispositivos de cierre sincronizados, tales como por ejemplo compuertas de válvula de deslizamiento doble y/o dispositivo de transporte o combinaciones de los dispositivos precedentes.
- De acuerdo con la invención, el transporte de producto afuera del reactor se efectúa preferiblemente por medio de una compuerta de ruedas celulares, seguida por una válvula de deslizamiento de cierre. De esta manera resulta un flujo de producto uniforme. Se impide el cierre de la válvula de deslizamiento en la corriente de producto.
- De acuerdo con una modalidad de la invención, los dispositivos de cierre sincronizados, que tienen uno o más recipientes de amortiguación (reservorios) localizados entre ellos, se usan para introducir el producto. En este caso, los recipientes de amortiguación están conectados preferiblemente con un sistema de vacío. El sistema de vacío puede ser en este caso un sistema separado o puede ser el sistema de vacío al cual se conecta el espacio de reacción. Cuando se usa un sistema de vacío separado, éste puede usarse simultáneamente para transportar producto a un recipiente de amortiguación por encima del espacio de reacción.
- El gas de proceso puede introducirse directamente al espacio de reacción o indirectamente después de un dispositivo de cierre. De acuerdo con la invención se usa preferiblemente nitrógeno en calidad de gas de proceso.
- De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, al menos una trampa fría se dispone entre el espacio de reacción o el recipiente (o recipientes) de amortiguación y el sistema de vacío, preferiblemente una bomba de vacío. La trampa fría puede ser un intercambiador térmico de placa, un intercambiador térmico de haz de tubos, un recipiente con camisa de refrigeración o bobinas de refrigeración. Las trampas frías de este tipo son conocidas por aquellos versados en la materia. Muy particularmente se prefiere que al menos dos trampas frías estén dispuestas en paralelo. Esto hace posible vaciar y limpiar una de las trampas frías mientras que la otra trampa fría se encuentra en operación.
- De acuerdo con otra modalidad de la presente invención puede disponerse uno o más filtros entre el espacio de reacción y el sistema de vacío.
- Las medidas precedentes impiden una eventual condensación de los sub-productos en el sistema de vacío y un daño al sistema (corrosión, bloqueo) causado por ésta. Sin embargo, el riesgo se reduce considerablemente en cualquier caso por las condiciones de proceso según la invención de modo que las medidas precedentes no son absolutamente necesarias.
- Según otra modalidad preferida de la presente invención, la trampa fría tiene un canal de flujo pasante para el medio refrigerante. Como medio refrigerante se prefiere usar nitrógeno líquido que se evapora. En este caso, particularmente se prefiere alimentar el nitrógeno líquido que se evapora desde la trampa fría al espacio de reacción.
- La reacción de SSP se efectúa en las condiciones descritas antes de presión absoluta y de flujo de gas (definidas por el valor R) mostradas en la figura 1.
- La figura 2 muestra una primera modalidad de un aparato según la invención. Un reactor vertical 1 contiene el espacio de reacción en el cual se realiza la reacción de SSP en las condiciones según la invención. El material a ser tratado ingresa a un reservorio (recipiente de amortiguación) 2 a través de una válvula sincronizada 3. En la modalidad mostrada aquí, las condiciones de vacío según la invención se aplican preferiblemente al reservorio 2 como también se han establecido ya en el reactor 1 durante la realización de la reacción de SSP y se han descrito previamente. En una modalidad alternativa de la presente invención, el nivel de vacío en el reservorio 2 también puede diferir del nivel de vacío en el reactor 1 y particularmente puede ser superior. Cuando la válvula 3 se abre a fin de permitir que el material entre al reservorio 2, el nivel de presión en el reservorio 2 corresponde aproximadamente al nivel de presión antes de la válvula 3. Después de completar la introducción del material, la válvula 3 se cierra y la presión en el reservorio 2 se ajusta apropiadamente. Después de abrir la válvula 6 para permitir que entre el material

al reactor 1, los niveles de presión en el reactor 1 y en el reservorio 2 se ecualizan. Después de completar la introducción del material al reactor 1, la válvula 6 se cierra nuevamente para el siguiente ciclo.

5 Para este propósito, de acuerdo con esta modalidad, el reservorio 2 se conecta a una bomba de vacío 4. Tal como se ha indicado antes, también es posible conectar el reservorio 2 al sistema de vacío lo cual proporciona las condiciones de presión reducida en el reactor 1. Una trampa fría 5 se dispone antes de la bomba de vacío 4 a fin de proteger la bomba de vacío 4 contra cualquier material que se condensa de. Un volumen de almacenamiento (cámara de aire) puede disponerse opcionalmente antes de la bomba de vacío (5) para ecualizar la presión.

10 El material que va a ser tratado se introduce desde el reservorio 2 al reactor 1 a través de la válvula sincronizada 6. El reactor 1 se conecta en su región superior (región de la tapa) con una bomba de vacío 7. En la modalidad mostrada aquí, la bomba de vacío 7 es un sistema de vacío diferente de la bomba de vacío 4 para los recipientes de amortiguación. Un volumen de almacenamiento (cámara de aire) puede estar dispuesto opcionalmente antes de la bomba de vacío 7 para ecualizar la presión.

15 La región inferior (región del fondo) del reactor 1 se conecta con una línea de alimentación 8 para el nitrógeno como gas de proceso. El nitrógeno se transporta de esta manera a través del reactor 1 en contracorriente a la corriente de material y se extrae de nuevo de la región principal del reactor 1 mediante la bomba de vacío 7.

Según esta modalidad, el nitrógeno que va introducirse al reactor 1 sirve primariamente como medio refrigerante en la trampa fría 9 a fin de condensar cualquier material que sea dañino para la bomba de vacío 7. El nitrógeno se transporta en este caso a través de bobinas refrigerantes de la trampa fría 9 antes que vaya a través de la línea 8 al reactor 1. De esto resulta una utilización muy eficiente del gas de proceso empleado.

20 Después de fluir a través del reactor 1, el material se transporta a través de una válvula sincronizada 10 a un reservorio (recipiente de amortiguación) 11 de donde abandona el aparato a través de la válvula sincronizada 12. Según la modalidad mostrada aquí, al reservorio 11 también se aplican las condiciones de vacío según la invención que rigen en el reactor 1 durante la realización de la reacción de SSP y que se han descrito previamente. Según una modalidad alternativa de la presente invención, el nivel de vacío en el reservorio 11 también puede diferir del nivel de vacío en el reactor 1, en particular puede estar por encima de éste. Cuando la válvula 10 se abre para permitir que el material entre al reservorio 11, ocurre una ecualización de los niveles de presión en el reactor 1 y el reservorio 11. Después de completar la introducción del material al reservorio 11, la válvula 10 se cierra y la válvula 12 se abre. Cuando se abre la válvula 12 para descargar material del reservorio 11, el nivel de presión en el reservorio o se corresponde aproximadamente al nivel de presión después de la válvula 12. La válvula 12 se cierra a continuación para el siguiente ciclo y la presión en el reservorio 11 se ajusta de manera apropiada.

Para este propósito, según esta modalidad, el reservorio 11 se conecta con la bomba de vacío 4 la cual también se conecta con el reservorio 2. Tal como se indicó previamente, también es posible conectar el reservorio 11 con el sistema de vacío que proporciona las condiciones de vacío en el reactor 1.

35 En la figura 3 se muestra otra modalidad de un aparato que pueden usarse según la invención. En las figuras 2 y 3 se identifican componentes idénticos con los mismos números de referencia. La modalidad mostrada en la figura 3 difiere del aparato mostrado en la figura 2 en que la bomba de vacío 4 sirve simultáneamente como bomba de transporte para introducir el material al reservorio 2. Además, el gas de proceso (nitrógeno, no se alimenta directamente al reactor 1 sino al reservorio (recipiente de amortiguación) 11. Las condiciones de vacío, por lo tanto, no se ajustan en el reservorio (recipiente de amortiguación) 11; en la presente modalidad, este último no está conectado con la bomba de vacío 4. El gas de proceso alimentado tampoco se introduce primariamente a través de la trampa fría. La bomba de vacío 7 (en esta modalidad una bomba de vacío de estación doble) según la presente modalidad se separa del reactor 1 mediante un elemento convencional de trampa fría 13. Un volumen de almacenamiento (cámara de aire) puede estar dispuesto opcionalmente antes de la bomba de vacío (5 y/o 7) para ecualizar la presión.

45 Entre el reactor 1 y el reservorio 11, así como después del reservorio, según la modalidad aquí mostrada, no se encuentran dispuestas válvulas sincronizadas sino válvulas continuas (por ejemplo, compuertas de ruedas celulares) 14 y 15. Para impedir la absorción de aire hacia el reactor 1, el gas de proceso tiene que introducirse al reservorio 11 en una cantidad tal que no pueda llegar aire adentro del reactor 1 a través de las válvulas 14 y 15. El efecto de cierre de las válvulas 14 y 15 debe ajustarse en este caso de tal manera que fluya una gran cantidad de nitrógeno a través de la válvula 14 hacia el espacio de reacción 1 y fluya muy poco nitrógeno a través de la válvula 15 hacia fuera. En una modalidad preferida según la invención, la presión en el reservorio 11 está por encima de la presión ambiental.

55 En la figura 4 se muestra otra modalidad de un aparato que pueden usarse según la invención. En las figuras 2 a 4 los componentes idénticos se identifican con los mismos números de referencia. La modalidad mostrada en la figura 4 difiere del aparato mostrado en la figura 2 en que se proporciona un reactor horizontal 1 que tiene una entrada lateral de materiales 16 y una salida lateral de materiales 17 en lugar de un reactor vertical. El reactor horizontal 1 se configura como un horno giratorio que gira alrededor de su eje longitudinal en la dirección de la flecha mostrada en la figura 4. Una válvula continua (compuerta de rueda celular) 6 se encuentra dispuesta entre el reservorio 2 y el

reactor 1. No solamente el reservorio 11 provisto con válvulas 10 y 12, sino también una bomba de vacío 7 (aquí una bomba de vacío de estación doble) se conectan con la salida de materiales 17 y se separan de la salida de materiales 17 mediante un sistema convencional de trampa fría 13. El reservorio 11 se conecta también con la bomba de vacío 7 a través del elemento de trampa fría 13. El gas de proceso (en este caso nitrógeno) se alimenta por medio del reservorio 2. En una modalidad preferida de la invención, la presión en el reservorio 2 está por encima de la presión ambiental cuando el dispositivo de cierre 3 está abierto.

Después de la reacción de SSP, puede realizarse un paso para refrigerar las partículas de polímero de poliéster. Las partículas de polímero de poliéster pueden refrigerarse a una temperatura adecuada para almacenar y transportar o a una temperatura para seguir procesando de manera directa. El enfriamiento se efectúa mediante métodos conocidos en el estado de la técnica, por ejemplo en intercambiadores de calor de placa, en refrigeradores de lecho fluidizado, en unidades de transporte que usan un exceso de medio refrigerante, mediante introducción directa a un líquido refrigerante, por contacto con una superficie fría o mediante una combinación de diversos métodos de refrigeración. Una parte del enfriamiento puede realizarse ya en el reactor introduciendo una corriente de gas frío. Los aparatos refrigerantes preferidos son refrigeradores de lecho fluidizado o reactores refrigerantes a través de los cuales se transporta una corriente de gas a contracorriente.

Las partículas de polímero de poliéster pueden procesarse para producir diversos productos, por ejemplo fibras, cintas, películas o piezas moldeadas por inyección. El tereftalato de polietileno se procesa particularmente para producir cuerpos huecos tales como botellas.

La presente invención se sigue explicando con la ayuda de ejemplos no limitantes. A menos que se defina algo diferente, la unidad "l/h normal" significa la cantidad de gas que fluye a través de una sección transversal cada hora en condiciones estándar (0 °C, 101.325 kPa).

Ejemplo 1:

En un reactor de laboratorio con un diámetro de 10 cm se trataron 2.2 kg de gránulos pre-cristalizados de tereftalato de polietileno que tenían un contenido de monómero de 2% de IPA (ácido isoftálico) y alrededor de 1.5 % de DEG (dietilenglicol) y una viscosidad intrínseca inicial (IV) de 0.6 dl/g. El tratamiento comprendía precalentamiento, operación de transición y pos-condensación (SSP). El precalentamiento se realizó a presión ambiental en una corriente caliente de nitrógeno por un período de una hora hasta que los gránulos de PET alcanzaron una temperatura de 205 °C. Durante la operación de transición, se redujo paso a paso la cantidad de gas durante un período de 30 minutos hasta 10 l/h normales. Después de la operación de transición se tomaron 20 g de la muestra del producto de la capa superior.

Para la pos-condensación se redujo la presión del reactor rápidamente a 100 mbar; la corriente de nitrógeno se dejó en 10 l/h normales. Se tomaron 20 g de muestra de producto de la capa superior respectivamente después de 2, 4 y 8 horas.

Con la realización del experimento según la disposición anterior de lotes, las condiciones de operación continua pudieron simularse en la parte superior de un reactor. En ambos casos, el gas primero fluye a través de una cantidad definida de producto y se incrementa la concentración del etilenglicol y el agua que se liberan de la reacción de SSP. En estas condiciones, puede calcularse un valor R representativo para el producto localizado en la parte superior en la operación por lotes a partir de:

$$R = \frac{\text{Cantidad de flujo de gas} \bullet \text{Densidad del gas} \bullet \text{Tiempo}}{\text{Masa del producto}}$$

(Densidad de N₂ = 1.25 kg/m³)

El valor R dividido por la presión aplicada en el reactor da el valor S.

Una velocidad de reacción (incremento de IV por la raíz cuadrada del tiempo) puede calcularse de los valores de IV para cada intervalo de tiempo:

$$\text{Velocidad de reacción} = \frac{IV - \text{Incremento}}{\sqrt{t}}$$

Se obtuvieron los siguientes valores:

Tabla 1

Tiempo de residencia (SSP)	Valor R	Valor S [1/bar]	IV [dl/g]	Velocidad[dl/g/h ^{0.5}]
0h			0.640	
2h	0.011	0.11	0.674	0.024
4h	0.023	0.23	0.719	0.077
8h	0.045	0.45	0.795	0.092

Ejemplo comparativo 1:

5 El ejemplo 1 se repitió con el mismo producto de partida en las mismas condiciones, con la excepción que solamente se alimentó 1 l/h normal de nitrógeno caliente y que la reacción se realizó a una temperatura SSP de 208 °C.

Se obtuvieron los siguientes valores:

Tabla 2

Tiempo de residencia (SSP)	Valor R	Valor S [1/bar]	IV [dl/g]	Velocidad[dl/g/h ^{0.5}]
0h			0.644	
2h	0.0011	0.011	0.676	0.023
4h	0.0023	0.023	0.702	0.044
8h	0.0045	0.045	0.756	0.065

10 En comparación con el ejemplo 1, se logran velocidades de IV más bajas como resultado de los valores de R más bajos a pesar de la temperatura SSP superior que en realidad debería conducir a velocidades de incremento de IV más altas.

Si se hace una conversión de las velocidades de IV para una temperatura de 205°C (base: reducción a la mitad de la velocidad de reacción para un decrecimiento de 13 °C de la temperatura) resultan los siguientes valores:

Tabla 3

Tiempo de residencia (SSP)	Velocidad[dl/g/h ^{0.5}]
0h	
2h	0.020
4h	0.038
8h	0.056

15 De aquí puede verse que los valores R y los valores S por debajo del rango según la invención conducen a una reacción de SSP más lenta.

Ejemplo comparativo 2:

20 El ejemplo 1 fue repetido usando el mismo material de partida en las mismas condiciones de proceso pero con la excepción de que se alimentaron 400 l/h normales de nitrógeno caliente y que la presión se dejó a presión normal (1000 mbar).

Resultaron los siguientes valores:

Tabla 4

Tiempo de residencia (SSP)	Valor R	Valor S [l/bar]	IV [dl/g]	Velocidad[dl/g/h ^{0.5}]
0h			0.647	
2h	0.45	0.45	0.701	0.038
4h	0.91	0.91	0.742	0.070
8h	1.82	1.82	0.819	0.093

En comparación con el ejemplo 1, no se lograron velocidades de IV incrementadas en una reacción de SSP por 4 y 8 horas a pesar de los valores R y valores S muy altos que corresponden a las condiciones de una reacción de SSP usando nitrógeno como un gas de proceso de acuerdo con el estado de la técnica.

- 5 De aquí puede verse que la cantidad de gas 40 veces superior en comparación con el ejemplo 1 representa una desventaja económica y no conduce a una realización del proceso ventajosa.

Ejemplo comparativo 3:

El ejemplo 1 fue repetido usando el mismo material de partida en las mismas condiciones de proceso pero con la excepción que se alimentaron 40 l/h normales de nitrógeno caliente y la presión se dejó a presión normal (1000 mbar).

- 10 Resultaron los siguientes valores:

Tabla 5

Tiempo de residencia (SSP)	Valor R	Valor S [l/bar]	IV [dl/g]	Velocidad[dl/g/h ^{0.5}]
0h			0.645	
2h	0.045	0.045	0.671	0.018
4h	0.091	0.091	0.704	0.056
8h	0.182	0.182	0.768	0.077

En comparación con el ejemplo 1 se lograron velocidades de IV más bajas debido a los valores de S más bajos a pesar de que el valor R más alto, aún estaba por encima del rango según la invención.

- 15 De esto puede verse que las presiones por encima del rango según la invención y, por lo tanto, los valores de S por debajo del rango según la invención conducen a una reacción de SSP más lenta.

En comparación con el ejemplo comparativo 2 se logran velocidades de IV más bajas debido a los valores de R y valores de S más bajos.

- 20 De aquí puede verse que en una SSP de nitrógeno según el estado de la técnica, una reducción en el valor de R conduce a una reacción de SSP más lenta.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la policondensación en fase sólida de poliésteres, preferentemente tereftalato de polietileno o copolímeros del mismo, caracterizado porque la policondensación en fase sólida con partículas de prepolímero de poliéster se realiza en un espacio de reacción en el cual rige una presión absoluta en el intervalo de 10 mbar hasta 200 mbar, preferentemente 20 hasta 150 mbar, y flujo de gas de proceso en el intervalo de un valor de R de 0,005 hasta 0,05, en cuyo caso el valor de R se define como la proporción de la cantidad (en kg) de gas de proceso que fluye por hora a través del espacio de reacción a la cantidad (en kg) de polímero que fluye por el espacio de la reacción:

$$R = \frac{m(\text{Gas}) / h}{m(\text{Polímero}) / h}$$

2. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque en el espacio de la reacción se establece un valor de S de al menos 0,3, preferentemente de al menos 0,8, en cuyo caso el valor de S se define como

$$S = \frac{R}{\text{Presión absoluta (bar)}} = \frac{m(\text{Gas}) / h}{m(\text{Polímero}) / h \cdot \text{Presión absoluta (bar)}}$$

3. Proceso según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la reacción se realiza a una temperatura de 180°C hasta 5° por debajo del punto de fusión cristalino de las partículas de prepolímero de poliéster.
4. Proceso según una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque la reacción se realiza durante un lapso de tiempo entre 2 y 30 horas, preferentemente entre 6 y 20 horas.
5. Proceso según una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque el gas de proceso es nitrógeno.
6. Proceso según la reivindicación 5, caracterizado porque el gas de proceso lea además como medio refrigerante en una trampa fría (9) antes de un sistema de vacío (7) para ajustar la presión absoluta en el espacio de reacción.
7. Aparato para realizar el proceso según una de las reivindicaciones 1 hasta 6, que comprende
- un reactor (1) con una entrada de material y una salida de material, opcionalmente una línea de alimentación de gas de proceso (8), y un sistema de vacío (7) conectado,
 - reservorios (2, 11) antes de la entrada de material y después de la salida del material del reactor (1), en cuyo caso el reservorio (2, 11) dispuesto antes o después de la salida de material del reactor (1) tiene una línea de alimentación de gas de proceso, si la línea de alimentación de gas de proceso (8) no está presente en el reactor (1), y
 - dispositivos de cierre (3, 6, 10, 12, 14) entre los reservorios (2, 11) y la entrada de material y la salida de material del reactor (1) y antes y después de los reservorios (2, 11).
8. Aparato según la reivindicación 7, caracterizado porque el sistema de vacío (7) está separado del reactor (1) por una trampa fría (9), a través de la cual pasa el gas de proceso como medio refrigerante por la línea (8) antes de su entrada al reactor (1).
9. Aparato según la reivindicación 7 u 8, caracterizado porque al menos el reservorio (2) dispuesto antes de la entrada de material del reactor (1) está conectado con un sistema de vacío (4, 7).
10. Aparato según la reivindicación 9, caracterizado porque el, al menos un, reservorio (2, 11) está conectado con un sistema de vacío separado (4) el cual es diferente del sistema de vacío conectado con el reactor (1).
11. Aparato según la reivindicación 10, caracterizado porque el sistema de vacío separado (4) sirve simultáneamente como sistema de transporte para las partículas de prepolímero de poliéster al reservorio (2).
12. Aparato según una de las reivindicaciones 7 hasta 11, caracterizado porque el reactor (1) es un reactor vertical con una entrada de material en su región de tapa y una salida de material en la región del fondo, opcionalmente con una línea de alimentación de gas de proceso (8) a la región del fondo del reactor (1), y con un sistema de vacío (7) conectado en la región de la tapa del reactor (1).

13. Aparato según una de las reivindicaciones 7 hasta 11, caracterizado porque el reactor (1) es un reactor horizontal con una entrada lateral de material (16) y una salida lateral de material (17), opcionalmente una línea de alimentación de gas de proceso (8), y un sistema de vacío (7) conectado en la salida de material (17) del reactor (1).

5 14. Utilización de un aparato según una de las reivindicaciones 7 hasta 13 para realizar un proceso para la policondensación en fase sólida de poliésteres, preferentemente tereftalato de polietileno o copolímeros del mismo, según una de las reivindicaciones 1 hasta 6.

15. Utilización según la reivindicación 14, caracterizado porque como dispositivos de cierre se encuentran dispuestas válvulas continuas (6, 14, 15) entre el reactor (1) y los reservorios (2, 11) y la presión en los reservorios (2, 11) se encuentra por encima de la presión ambiental cuando las válvulas continuas (6, 14, 15) están cerradas.

FIG. 1

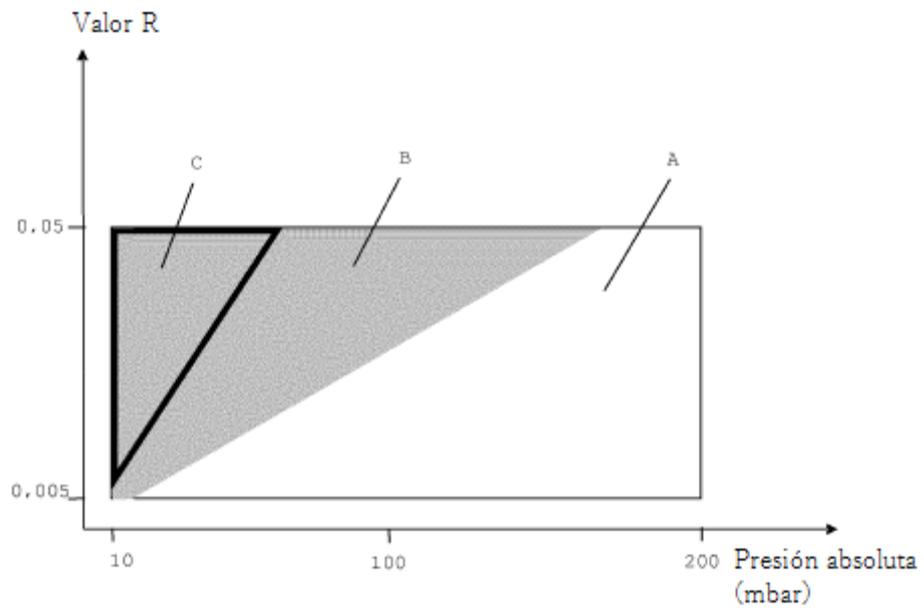


FIG. 2

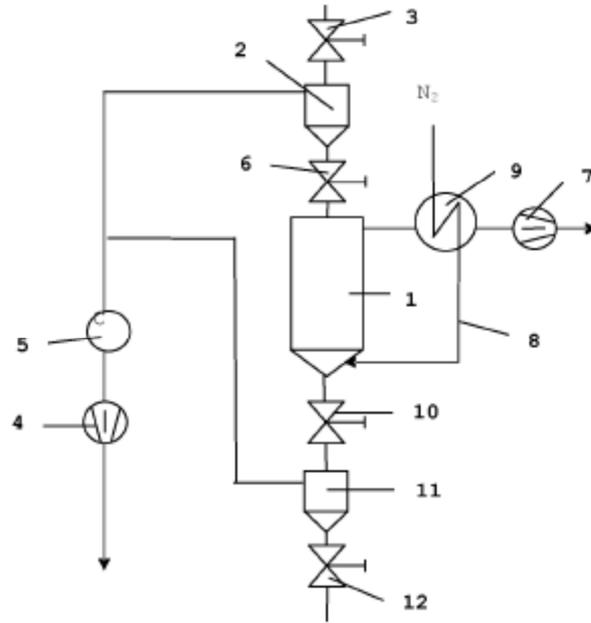


FIG. 3

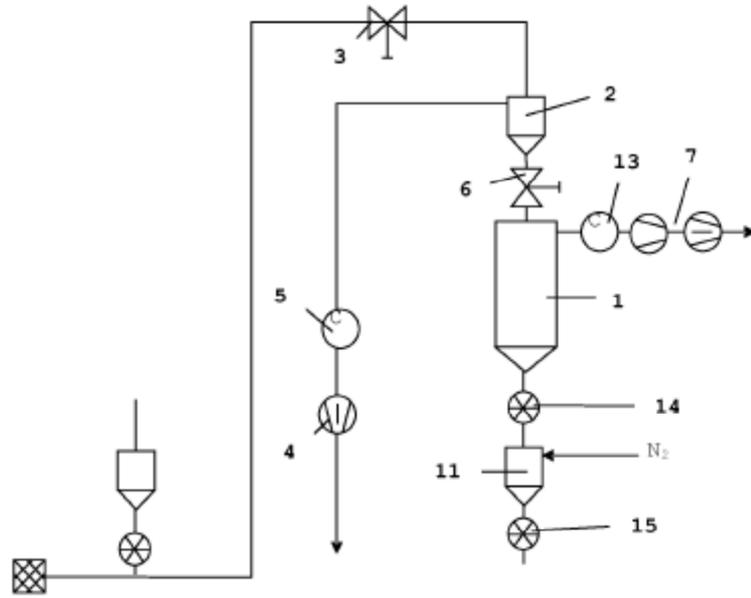


FIG. 4

