

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 701**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/78** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.07.2007 PCT/US2007/015649**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.02.2008 WO08016466**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.2007 E 07796741 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.03.2018 EP 2052007**

54 Título: **Múltiples alimentaciones de metales catalizadores a un proceso de producción de poliéster**

30 Prioridad:

**28.07.2006 US 834081 P**  
**07.03.2007 US 714942**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**08.06.2018**

73 Titular/es:

**GRUPO PETROTEMEX, S.A. DE C.V. (100.0%)**  
**200 SOUTH WILCOX DRIVE**  
**KINGSPORT TN 37660, MX**

72 Inventor/es:

**JENKINS, JASON, CHRISTOPHER**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

**ES 2 671 701 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

Múltiples alimentaciones de metales catalizadores a un proceso de producción de poliéster

5 **1. Campo de la invención**

La invención se refiere a procesos para alimentar sistemas catalizadores a un proceso en fase de fusión para la fabricación de polímeros de poliéster, y más particularmente, a la división de alimentaciones de solución catalizadora al proceso en fase de fusión para proporcionar la cantidad y la proporción diana de metales catalizadores.

10

**2. Antecedentes de la invención**

Los diseños convencionales para alimentar catalizadores al proceso en fase de fusión para fabricar polímeros de poliéster requieren el uso de un tanque de mezcla de catalizador y un sistema de tanque de alimentación al punto deseado en el proceso en fase de fusión. El punto de adición al proceso en fase de fusión depende del tipo de esterificación, ya sea directa o de intercambio estérico, y del tipo de catalizador empleado, junto con las características deseadas del polímero y el tiempo de residencia deseado. Recientemente se ha descubierto que ciertos sistemas catalizadores de metal alcalinotérreo o álcali ("M") y aluminio pueden retenerse en solución en condiciones ambiente usando ciertos disolventes, tales como éteres de monool o disolventes de éter de polihidroxilo tal como se describe adicionalmente a continuación. Estos sistemas catalizadores son difíciles de disolver en etilenglicol y precipitan fácilmente al reposar en condiciones ambiente, especialmente cuando la proporción molar de M:Al se aproxima a 1:1 y/o cuando la cantidad de Al en la solución supera las 3000 ppm.

15

20

25

30

35

Se ha descubierto que las soluciones catalíticas que contienen proporciones molares de M:Al que se aproximan a 1:1 son deseables para minimizar la formación de color amarillo en el polímero de poliéster y para proporcionar una solución catalítica que sea menos turbia y más clara. Un sistema de tanque de mezcla de catalizador y alimentación única para el proceso en fase de fusión funciona bien para producir polímeros de poliéster que contienen la misma proporción de M:Al, ya sea 1:1 u otra. Sin embargo, es posible que se desee producir una variedad de polímeros en una sola línea de fabricación. Dependiendo de la naturaleza del cambio deseado en el polímero, el cambio puede requerir el ajuste de la proporción molar de M:Al desde un tipo de polímero de poliéster a otro tipo de polímero de poliéster. En este caso, no sería práctico diseñar un proceso que suministre solo una proporción de catalizador fija al proceso en fase de fusión. Cambiar la proporción de catalizador en un solo tanque de mezcla/sistema de alimentación no es práctico porque un inventario del catalizador usado anteriormente permanece en el tanque de mezcla y hace que el proceso sea bastante inflexible.

40

Múltiples líneas de fabricación a menudo están presentes en una planta. Se puede establecer una línea para producir un polímero de poliéster con un cierto conjunto de características, mientras que otra línea en funcionamiento simultáneo se puede configurar para producir un polímero de poliéster con un conjunto diferente de características, cada línea requiere una proporción de catalizador diferente de M:Al. Proporcionar un tanque de mezcla de catalizador diferente para cada línea aumenta el coste de capital de una planta.

45

Sería deseable proporcionar un sistema de alimentación de catalizador que no requiera agotar el inventario en un tanque de mezcla de catalizador, lo que permite ajustes rápidos a la proporción de catalizador para proporcionar cambios más rápidos para producir diferentes polímeros de poliéster en la misma línea, o hacer los ajustes de catalizador necesarios en caso de que un polímero por una razón u otra empieza a caer fuera de la especificación en la misma línea, y/o proporcionar un sistema menos costoso para proporcionar un tanque de mezcla que alimentará múltiples líneas a diferentes proporciones de catalizador dependiendo en los requisitos de cada línea.

50

**3. Resumen de la invención**

Ahora se proporciona un proceso para alimentar metales a una o más líneas de proceso en fase de fusión para la producción de polímeros de poliéster, que comprende:

55

A. proporcionar un primer flujo de alimentación, teniendo dicho primer flujo de alimentación una primera relación molar y comprendiendo una mezcla de un metal A y un metal B diferente;

60

B. proporcionar un segundo flujo de alimentación, donde el primer flujo de alimentación contiene los metales A y B, y el segundo flujo de alimentación contiene los metales A o B, pero no ambos, y donde el metal A comprende litio o aluminio, y el metal B comprende litio o aluminio, y el segundo flujo de alimentación comprende litio, donde la proporción molar de A:B en el primer flujo de alimentación varía entre 0,5:1 y 3:1; y

C. alimentar dicho primer flujo a una o más líneas de proceso en fase de fusión en un punto de adición en cada línea y alimentar dicho segundo flujo de alimentación:

5 (i) en una o más de las líneas de proceso en fase de fusión aguas arriba o aguas abajo del punto de adición del primer flujo de alimentación en las líneas en fase de fusión.

#### 4. Breve descripción de los dibujos

10 **La figura 1** es un diagrama de flujo del proceso de un tanque de mezcla de catalizador y un tanque de metales que suministran a una línea de producción en fase de fusión.

15 **La figura 2** es un diagrama de flujo del proceso de un tanque de mezcla de catalizador que suministra a dos líneas de producción en fase de fusión y un tanque de metales que suministran a una o ambas de las líneas de producción en fase de fusión.

15

#### 5. Descripción detallada de la invención

20 La presente invención puede entenderse más fácilmente por referencia a la descripción detallada siguiente de la invención.

20

25 También se debe tener en cuenta que, como se usan en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "una" y "el/la" incluyen las referencias plurales a menos que el contexto dicte claramente otra cosa. Por ejemplo, la referencia al procedimiento o la fabricación de un "polímero," una "preforma," "artículo," "contenedor," o "botella" están indicadas para que incluya el procedimiento o fabricación de una multitud de polímeros, preformas, artículos, contenedores o botellas.

25

Las referencias a una composición o solución que contiene "un" ingrediente o "un" polímero pretende incluir otros ingredientes u otros polímeros, respectivamente, además de los indicados.

30 "Comprende" o "contiene" o "presenta" significa que al menos el compuesto, el elemento, la partícula, o la etapa del procedimiento, etc. indicado debe estar presente en la composición, la solución, el artículo o el procedimiento, pero no excluye la presencia de otros compuestos, catalizadores, materiales, partículas, etapas del procedimiento, etc., incluso si los otros compuestos, materiales, partículas, etapas del procedimiento, etc. tienen la misma función que el indicado, a menos que se excluyan de forma expresa en las reivindicaciones.

35

35 También debe quedar claro que la mención de una o más etapas del procedimiento no descarta la presencia de etapas adicionales del procedimiento antes o después de las etapas combinadas enumeradas o de las etapas de procedimientos de intervención entre esas etapas explícitamente identificadas. Además, nombrar las etapas del procedimiento es un medio práctico para identificar actividades específicas o etapas, y a menos que se especifique lo contrario, las etapas del procedimiento enumeradas se pueden organizar en cualquier secuencia.

40

45 Si se indica un intervalo, éste incluye todos los números enteros y fracciones del mismo dentro del intervalo. Si se indica una temperatura o un intervalo de temperatura en un procedimiento, o de una mezcla de reacción, o de una fusión o aplicada a una fusión, o de un polímero o aplicada a un polímero significa en todos los casos que la limitación se cumple tanto si la temperatura aplicada, la temperatura real del producto de fusión o el polímero, o ambas presentan la temperatura especificada o están dentro del intervalo especificado.

45

50 El término "composición" o "solución" significa que cada uno de los ingredientes detallados está presente en la composición o en la solución, y no implica que algún ingrediente en la composición o en la solución no esté unido o sin reaccionar. La composición puede ser sólida o líquida. Los ingredientes indicados en la composición pueden estar unidos, no unidos, haber reaccionado, no haber reaccionado, y a menos que se especifique de otro modo, en cualquier estado de oxidación. Por ejemplo, si se especifica la presencia de "aluminio" o "Al" o "litio" o "Li" se refiere a los átomos de aluminio o litio, respectivamente, y no implica que presenten algún estado de oxidación, algún estado morfológico, algún estado estructural o algún estado químico, tanto si se añaden como si están presentes en la solución, el polímero o la composición en cuestión, a no ser que esos estados se hayan indicado claramente.

55

60 Tal como se utiliza en esta invención, el término "metal" es un átomo de metal y no implica ningún estado de oxidación o su estado químico. Los metales pueden estar en cualquier estado químico, por ejemplo como una sal o quelato o complejo o elemental, y en cualquier estado de oxidación, a menos que se indique lo contrario y presente un estado de oxidación particular. El término "elemental," sin embargo, significa un estado de oxidación cero.

60

La cantidad indicada de un metal (por ejemplo, ppm) se basa en la cantidad del átomo de metal presente en la solución, polímero o artículo y no en la cantidad del compuesto o la sal, a menos que se indique claramente como la cantidad del compuesto o de la sal.

5 Los valores de V.lt. descritos en la presente descripción se establecen en unidades dl/g tal como se calculan a partir de la viscosidad inherente medida a 25 °C en 60 % en peso de fenol y 40 % en peso de 1,1,2,2-tetracloroetano. Las muestras de polímero se disuelven en el disolvente a una concentración de 0,25 g/50 ml. La viscosidad de las soluciones de polímero se determina utilizando un Viscosímetro Diferencial Modificado Viscotek. Una descripción del principio de funcionamiento de los viscosímetros diferenciales puede encontrarse en ASTM D 5225. La viscosidad inherente se calcula a partir de la viscosidad medida de la solución. Las siguientes ecuaciones describen tales medidas de viscosidad de la solución y los cálculos posteriores para V.lh. y de V.lh. a V.lt.:

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

15 donde

$\eta_{inh}$  = viscosidad inherente a 25 °C a una concentración de polímero de 0,5 g/100 ml de 60 % en peso de fenol y 40 % en peso de 1,1,2,2-tetracloroetano

20 ln= Logaritmo natural

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

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

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

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

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

30 donde

$\eta_{int}$ = Viscosidad intrínseca

$\eta_r$ = Viscosidad relativa=  $t_s/t_o$

35  $\eta_{sp}$  = Viscosidad específica =  $\eta_r - 1$

La calibración de los instrumentos implica el ensayo por triplicado de un material de referencia estándar y después la aplicación de las ecuaciones matemáticas adecuadas para producir los valores V.lh. "aceptados". Los tres valores utilizados para la calibración deberán estar dentro de un intervalo de 0,010; si no, corregir los problemas y repetir los ensayos de estándares hasta que se obtengan tres resultados consecutivos dentro de este intervalo.

40 **Calibración = V.lh aceptada de referencia  
Material / Media de determinaciones triplicadas**

45 La viscosidad inherente incorrecta ( $\eta_{inh}$ ) de cada muestra se calcula mediante el Viscosímetro Relativo Modelo Y501 de Viscotek utilizando la siguiente ecuación:

$$\eta_{inh} = [\ln (P_2/KP_1)]/C$$

Donde

50  $P_2$  = La presión en capilares  $P_2$

$P_1$  = La presión en capilares  $P_1$

ln= Logaritmo natural

K= Constante de viscosidad obtenida de la lectura de referencia

55 C = Concentración de polímero en gramos por 100 ml de disolvente

La V.lh. corregida, en base a la calibración con materiales de referencia estándares, se calcula de la siguiente forma:

**V. lh. Corregida = V.lh. Calculada x Calibración**

La viscosidad intrínseca (V.lt. o  $\eta_{int}$ ) puede estimarse usando la ecuación de Billmeyer siguiente:

$$5 \quad \eta_{int} = 0,5 [e^{0,5 \times V. lh. Corregida} - 1] + (0,75 \times V. lh. Corregida)$$

La referencia para estimar la viscosidad intrínseca (relación de Billmeyer) es J. Polímero., 4, págs. 83-86 (1949).

10 Alternativamente, la V.lt. se puede medir utilizando los disolventes y las concentraciones indicadas anteriormente calculadas según ASTM D 5225-98 utilizando un viscosímetro diferencial.

15 El peso del metal alcalinotérreo o alcalino se puede medir o calcular tras la adición a la fase de fusión o mediante técnicas analíticas para detectar la cantidad en el polímero o artículo acabado. Los procedimientos adecuados para la detección de la presencia de metales alcalinos o metales alcalinotérreos incluyen la espectroscopia de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). La concentración de un metal alcalinotérreo o un metal alcalino o aluminio o fósforo o cualquier otro elemento o metal se expresa como partes por millón de átomos de metal en base al peso del polímero.

20 A continuación se proporciona un proceso para alimentar metales a una o más líneas de proceso en fase de fusión para la producción de polímeros de poliéster, que comprende:

A. proporcionar un primer flujo de alimentación, teniendo dicho primer flujo de alimentación una primera relación molar y comprendiendo una mezcla de un metal A y un metal B diferente;

25 B. proporcionar un segundo flujo de alimentación, donde el primer flujo de alimentación contiene los metales A y B, y el segundo flujo de alimentación contiene los metales A o B, pero no ambos, y donde el metal A comprende litio o aluminio, y el metal B comprende litio o aluminio, y el segundo flujo de alimentación comprende litio, donde la proporción molar de A:B en el primer flujo de alimentación varía entre 0,5:1 y 3:1; y

30 C. alimentar dicho primer flujo a una o más líneas de proceso en fase de fusión en un punto de adición en cada línea y alimentar dicho segundo flujo de alimentación:

(i) en una o más de las líneas de proceso en fase de fusión aguas arriba o aguas abajo del punto de adición del primer flujo de alimentación en las líneas en fase de fusión.

35 Los tipos de metales empleados en el primer flujo de alimentación son cualesquiera metales que, juntos o solos, aumenten la velocidad de reacción o promuevan la esterificación, o intercambio estérico, o policondensación de polímeros de poliéster en la fase de fusión. Los tipos típicos de metales incluyen titanio, estaño, antimonio, manganeso, cobalto, germanio, zinc, aluminio y metal alcalinotérreo o metales alcalinos tales como litio, sodio, potasio, magnesio, calcio y combinaciones de los mismos. Los metales catalizadores pueden añadirse a la zona de esterificación, la zona de policondensación o a cualquier punto intermedio entre estas zonas. Los compuestos catalíticos típicos añadidos a un proceso en fase de fusión incluyen los alcóxidos de titanio; ésteres de estaño (II) o (IV); acetatos o benzoatos de zinc, manganeso o magnesio; trióxido de antimonio, sales de ácido carboxílico de aluminio o alcóxidos de aluminio; y los hidróxidos de metales alcalinotérreos o metales alcalinos.

45 El proceso en fase de fusión, tal como se usa en el presente documento significa el proceso usado para preparar un polímero de poliéster, comenzando con los reactivos y terminando con el polímero sólido. Una línea de proceso en fase de fusión es una línea de producción para fabricar polímeros de poliéster en la fase de fusión. Cada línea de producción puede, si se desea, dividirse en múltiples líneas de policondensación o tener múltiples cortadores para fabricar gránulos de poliéster.

50 El procedimiento particular usado para fabricar el polímero de poliéster no está limitado. El procedimiento de la invención se puede aplicar a cualquier procedimiento para fabricar polímeros de poliéster en un proceso en fase de fusión, preferentemente un proceso en fase de fusión continua. Un proceso ilustrativo en fase de fusión puede describirse de la siguiente manera.

55 El proceso comienza con una zona de esterificación. En la zona de esterificación, uno o más ácidos dicarboxílicos, preferentemente ácidos dicarboxílicos aromáticos, o sus derivados formadores de ésteres, y uno o más dioles, tales como etilenglicol, se pueden mezclar en un tanque de pasta y la pasta se alimenta continuamente a un reactor de esterificación operado a una temperatura de entre aproximadamente 200 °C y 300 °C, y a una presión

superatmosférica de entre aproximadamente 1 psig hasta aproximadamente 70 psig. El tiempo de residencia de los reactivos típicamente varía entre aproximadamente una y cinco horas. Normalmente, el o los ácidos dicarboxílicos se esterifican directamente con uno o varios dioles a presión elevada y a una temperatura de aproximadamente 240 °C a aproximadamente 285 °C. La reacción de esterificación continúa hasta que se consigue una conversión de grupo ácido o éster de al menos el 70 %, pero más típicamente hasta que se alcanza una conversión de grupo ácido o éster de al menos el 85 % para fabricar la mezcla oligomérica deseada (o también conocida como el "monómero").

La mezcla oligomérica resultante formada en la zona de esterificación (que incluye procesos de esterificación directa e intercambio estérico) incluye monómero de bis(2-hidroxietil)tereftalato (BHET), oligómeros de bajo peso molecular, DEG y cantidades traza de agua como subproducto de condensación no eliminado por completo en la zona de esterificación, junto con otras impurezas traza de las materias primas y/o posiblemente formadas por reacciones secundarias catalizadas, y otros compuestos añadidos opcionalmente tales como tóners y estabilizantes. Las cantidades relativas de BHET y especies oligoméricas variarán dependiendo de si el proceso es un proceso de esterificación directa en cuyo caso la cantidad de especies oligoméricas es significativa e incluso está presente como la especie principal, o un proceso de intercambio estérico en cuyo caso la cantidad relativa de BHET predomina sobre la especie oligomérica. El agua se elimina a medida que avanza la reacción de esterificación para conducir el equilibrio hacia los productos deseados. El metanol se elimina a medida que avanza la reacción de intercambio estérico de un éster dimetílico de un ácido dicarboxílico para conducir el equilibrio hacia los productos deseados. La zona de esterificación típicamente produce las especies de monómero y oligómero, si las hay, continuamente en una serie de uno o más reactores. Alternativamente, las especies de monómero y oligómero en la mezcla oligomérica podrían producirse en uno o más reactores discontinuos. Se entiende, sin embargo, que en un proceso para preparar PEN, la mezcla de reacción contendrá la especie monomérica bis(2-hidroxietil)-2,6-naftalato y sus correspondientes oligómeros. En esta etapa, la V.it. por lo general no es medible o es inferior a 0,1 dl/g. El grado promedio de polimerización de la mezcla oligomérica fundida es típicamente menor que 15, y a menudo menor que 7,0.

Una vez que se prepara la mezcla oligomérica para la conversión porcentual deseada de los grupos ácido o éster, es transportada típicamente a través de un tubo desde la zona o reactores de esterificación a la zona de policondensación. El comienzo de la reacción de policondensación generalmente está marcado por una temperatura operativa real más alta que la temperatura operativa en la zona de esterificación, o una reducción marcada de la presión (habitualmente subatmosférica) en comparación con la zona de esterificación, o ambas. Las reacciones de policondensación típicas se producen a temperaturas que oscilan entre aproximadamente 260 °C y 300 °C, y a una presión por debajo de la atmosférica de entre aproximadamente 350 mmHg y 0,2 mm Hg. El tiempo de residencia de los reactivos típicamente varía entre aproximadamente 2 y aproximadamente 6 horas. En la reacción de policondensación, se genera una cantidad significativa de glicol mediante la condensación de la especie de éster oligomérico y en el transcurso de la acumulación de peso molecular.

En algunos procesos, las reacciones de policondensación se inician y continúan en la fase de fusión en la zona de policondensación dividida en una zona de prepolimerización y se finalizan en la fase de fusión en una zona de acabado, después de lo cual el producto de fusión se solidifica para formar el producto en fase de fusión de polímero de poliéster en forma de virutas, aglomerados o cualquier otra forma. Cada zona puede comprender una serie de uno o más recipientes de reacción distintos que operan en diferentes condiciones, o las zonas pueden combinarse en un recipiente de reacción usando una o más subetapas que operan en diferentes condiciones en un único reactor. Es decir, la etapa de prepolímero puede implicar el uso de uno o más reactores operados de forma continua, uno o más reactores discontinuos, o incluso una o más etapas o subetapas de reacción realizadas en un único recipiente del reactor. El tiempo de residencia del producto de fusión en la zona de acabado con respecto al tiempo de residencia del producto de fusión en la zona de prepolimerización no está limitado. Por ejemplo, en algunos diseños de reactor, la zona de prepolimerización representa la primera mitad de la policondensación en términos de tiempo de reacción, mientras que la zona de acabado representa la segunda mitad de la policondensación. Otros diseños de reactores pueden ajustar el tiempo de residencia entre la zona de acabado y la zona de prepolimerización a una proporción de aproximadamente 1,5:1 o superior. Una distinción común entre la zona de prepolimerización y la zona de acabado en muchos diseños es que esta última zona funciona frecuentemente a una temperatura y/o presión más altas que las condiciones de funcionamiento en la zona de prepolimerización. Generalmente, cada una de las zonas de prepolimerización y acabado comprende una o una serie de más de un recipiente de reacción, y los reactores de prepolimerización y acabado se secuencian en una serie como parte de un proceso continuo para la fabricación del polímero de poliéster.

Se hará referencia a la figura 1 para ilustrar una realización de la invención. Una primera línea de fase de fusión está compuesta por la zona de esterificación (101) y una zona de policondensación (102). El número particular de recipientes o el modo de funcionamiento no está limitado, y uno de los muchos modos de funcionamiento es como

se ha descrito anteriormente. El producto de la zona de esterificación (101) está deseablemente en conexión fluida con la zona de policondensación (102) a través de una tubería como se ilustra o mediante cualquier otro medio adecuado, tal como un recipiente unitario que combine las dos zonas.

5 Un tanque de mezcla de catalizador (103) se proporciona como fuente para el primer flujo de alimentación al proceso en fase de fusión. El primer flujo de alimentación puede avanzar a través de una tubería (105) y como primer flujo de alimentación en la línea en fase de fusión en cualquier punto adecuado, o entrar en la línea en fase de fusión como un flujo combinado en cualquier punto adecuado (descrito adicionalmente a continuación). El punto particular de adición no está particularmente limitado. Tal como se representa, el primer flujo de alimentación puede  
10 alimentarse en el extremo frontal o el inicio de la zona de policondensación, pero también puede alimentarse en la tubería que conecta la zona de esterificación con la zona de policondensación, o al final de la zona de esterificación, o en cualquier otro punto deseado en el proceso en fase de fusión.

15 El primer flujo de alimentación tendrá una proporción molar establecida o fija de una combinación de metales. Hay al menos dos metales, y se pueden emplear tres o cuatro o más metales. Para simplificar, se hace referencia a una mezcla de metales A y B, aunque debe entenderse que se pueden incluir otros metales. Cada metal es, por sí mismo o junto con otro metal en el primer flujo de alimentación o el segundo flujo de alimentación, un catalizador o sistema catalizador de policondensación, usados en el presente documento de forma intercambiable. Por lo tanto, tomando un metal A y un metal B como ejemplo, el metal A es cualquier metal, que junto con el metal B o solo, es un  
20 catalizador de policondensación, siempre que el metal A y B no sean los mismos metales. Los metales A y B pueden no ser efectivos como catalizadores de policondensación individualmente, pero juntos forman un sistema catalizador efectivo; o solo uno de los metales A y B puede ser efectivo como catalizadores de policondensación, pero juntos aumentan aún más la velocidad de reacción de policondensación. Alternativamente, la actividad catalítica de uno de los metales puede ser demasiado alta de modo que mientras la conversión es alta y rápida, la selectividad es pobre y se forman numerosos subproductos indeseables, pero cuando se combina con otro metal, se modera la actividad del sistema catalizador. Alternativamente, uno de los metales puede no tener actividad catalítica alguna. Cualquier combinación de metales que se combinen por cualquier motivo es útil siempre que la combinación de metales como sistema proporcione actividad catalítica en el sentido de aumentar la velocidad de reacción de la policondensación en relación con la ausencia de todos los metales en el primer flujo de alimentación y el segundo flujo de  
25 alimentación. Aunque se mencionan los metales A y B, el primer flujo de alimentación puede contener cualquier cantidad de metales adicionales.

Las alimentaciones de metal en el primer flujo de alimentación pueden añadirse al proceso en fase de fusión en forma de solución, dispersión o suspensión.  
35

La fuente del segundo flujo de alimentación proviene del tanque de metal (104). Este tanque contiene metales de un tipo que son menos que todos los tipos de metales en el primer flujo de alimentación, o un metal de un tipo que no es un metal en dicho primer flujo de alimentación, o todos del mismo tipo de metales en dicho primer flujo de alimentación pero en una segunda proporción molar diferente a dicha primera proporción molar. Tomando solo dos metales A y B en el primer flujo de alimentación como ejemplo, los metales en el tanque de metal (104) presentes en el segundo flujo de alimentación son solo uno de metal A o metal B, o ninguno de metal A ni metal B, o ambos metal A y metal B en una segunda proporción molar diferente a dicha primera proporción molar. Cada una de estas opciones se describe con más detalle.  
40

45 El tanque de metal (104) está diseñado para ajustar la proporción de catalizador de todos los metales (por ejemplo, metal A y B) en el polímero de poliéster producido en una línea en fase de fusión según sea necesario o deseado para proporcionar flexibilidad de producción mejorada para producir polímeros que tengan propiedades diferentes sin tener que esperar hasta que el inventario en el tanque de mezcla de catalizador (103) se agote para realizar el cambio, para proporcionar flexibilidad sobre la marcha para hacer ajustes en las proporciones de catalizador si el polímero producido no cumple las especificaciones y para aprovechar las propiedades mejoradas añadiendo una parte de uno o más de los metales en diferentes puntos del proceso. El proceso de la invención también reduce el coste de capital asociado con tener dos tanques de mezcla de catalizador e incluso más de dos tanques de mezcla de catalizador necesarios para producir un polímero con la proporción molar final deseada de los componentes catalizadores.  
50

55 De este modo, ahora se proporciona un proceso para fabricar un polímero de poliéster en una línea en fase de fusión que comprende alimentar una cantidad fija de metales catalizadores A y B desde un tanque de mezcla de catalizador a la línea en fase de fusión y producir un polímero de poliéster que tiene una cantidad de metal A que es mayor que la cantidad de metal A alimentado desde el tanque de mezcla de catalizador al proceso en fase de fusión, o una cantidad de metal B que es mayor que la cantidad de metal B alimentado desde el tanque de mezcla de  
60

catalizador al proceso en fase de fusión, o una cantidad de metales A y B que es mayor que la cantidad de metales A y B alimentados desde el tanque de mezcla de catalizador al proceso en fase de fusión, cada uno sin variar la cantidad diana fija de metales A y B alimentados desde un tanque de mezcla de catalizador a la línea en fase de fusión.

5 En las siguientes tres realizaciones descritas, el primer flujo de alimentación contendrá metales A y B como ilustración, aunque debe entenderse que tres o más tipos de metales pueden estar presentes en el primer flujo de alimentación.

10 En una realización, el tanque de mezcla de catalizador (103) tiene una primera proporción de metales A y B, y el tanque de metales (104) contiene solo uno de los metales A o B, pero no ambos. En esta realización, se pueden incluir otros metales además de A y B si se desea. Por ejemplo, los metales A y B en el tanque de mezcla de catalizador (103) pueden ser Ti y Co, y el metal en el tanque de metales puede ser Co, o puede ser Ti, o puede ser Co y Zn, o Ti y Zn, pero no ambos Co y Ti.

15 En una segunda realización, el tanque de mezcla de catalizador (103) tiene una primera proporción de metales A y B, y el tanque de metales (104) no contiene ni metal A ni B, sino que contiene un metal C que es un metal diferente de los metales A y B. Para ejemplo, los metales A y B en el tanque de mezcla de catalizador (103) pueden ser Ti y Co, y el metal en el tanque de metales puede ser Zn o Mg, pero no puede ser Ti o Co.

20 En una tercera realización, el tanque de mezcla de catalizador (103) tiene una primera proporción de metales A y B, y el tanque de metales contiene ambos metales A y B, pero una segunda proporción molar que es diferente de la primera proporción molar. Por lo tanto, si la primera proporción molar es 1:1, la segunda proporción molar puede ser cualquiera menos 1:1.

25 Tal como se ha mencionado anteriormente, pueden estar presentes tres o más metales en el primer flujo de alimentación. De este modo, en la primera realización, el primer flujo de alimentación contiene muchos metales A, B y C, y el segundo flujo de alimentación puede contener los metales A y B, o A y C, o B y C, o A solo, o B solo, o C solo. En la segunda realización que usa metales A, B y C en el primer flujo de alimentación, el segundo flujo de alimentación no contendría ninguno de A, B o C, sino que más bien contendría un metal D, E, etc. En la tercera realización, el segundo flujo de alimentación contendría los metales A, B y C, pero a una proporción molar diferente a la primera proporción molar.

35 El primer flujo es alimentado a través de la tubería (105) a la línea de proceso en fase de fusión en cualquier punto de adición deseado en la línea en fase de fusión. Existen diversas direcciones que el segundo flujo de alimentación puede tomar a medida que entra en la línea en fase de fusión. El segundo flujo de alimentación es alimentado:

- (i) en una o más de las líneas de proceso en fase de fusión aguas arriba o aguas abajo del punto de adición del primer flujo de alimentación en las líneas en fase de fusión o
- 40 (ii) al primer flujo de alimentación que conduce a las una o más líneas de proceso en fase en fusión, que comprenden dichos primer y segundo flujos de alimentación para proporcionar un flujo de alimentación combinado, y alimentar el flujo de alimentación combinado a una o más de las líneas de proceso en fase de fusión.

Opción (i) tal como se ilustra en la figura 1 como segundo flujo de alimentación en la línea (106) que pasa a través de la línea (107) y se añade a la zona de esterificación (101), que es un punto de adición antes y aguas arriba del punto de adición del primer flujo de alimentación. Alternativamente, el segundo flujo de alimentación en la línea (106) puede avanzar a través de la línea (109) y añadirse a la zona de policondensación (102) en un punto posterior o aguas abajo del punto de adición del primer flujo de alimentación (105). Si el segundo flujo de alimentación se alimenta en un punto de adición después del primer flujo de alimentación, es deseablemente alimentado en un punto antes de la V.It. del producto de fusión en la zona de policondensación alcance los 0,3 dl/g, o en el plazo de aproximadamente 20 minutos, o en el plazo de aproximadamente 10 minutos, después de que se añada el primer flujo de alimentación, medido desde el tiempo 0 como el polímero combinado con el primer flujo de alimentación hasta el punto donde fluye en el plazo de tiempo designado o en un punto en un recipiente de reacción donde el polímero ha reaccionado durante el tiempo designado. Alternativamente, el segundo flujo de alimentación en la línea (106) puede pasar a través de la línea (108) para su adición a un conducto que conecta la zona de esterificación (101) y la zona de policondensación (102) que, como se representa, es un punto de adición antes o antes del punto de adición del primer flujo de alimentación. Si se desea, el segundo flujo de alimentación puede alimentarse dentro de solo 10 metros, o dentro de 5 metros, o dentro de 3 metros, o dentro de 1 metro del punto de adición del primer flujo de alimentación.

60 Opción (ii) tal como se ilustra en la figura 1 como el segundo flujo de alimentación (106) que avanza a través de la



línea (110) para combinarse con el primer flujo de alimentación en la línea (105) en una unión antes de que el primer flujo de alimentación (105) entre en la línea en fase de fusión. El primer flujo de alimentación y el segundo flujo de alimentación se combinan en una unión para proporcionar un flujo de alimentación combinado, seguido por la alimentación del flujo de alimentación combinado a cualquier punto de adición deseado en la línea en fase de fusión.

5 El sistema de alimentación para el segundo flujo de alimentación puede construirse con un punto de adición a la línea en fase de fusión, o con una pluralidad de puntos de adición a la línea en fase de fusión.

La figura 2 ilustra otra realización de la invención. En esta realización, el tanque de mezcla de catalizador (203) alimenta múltiples líneas en fase de fusión, una primera línea en fase de fusión que tiene una zona de esterificación (201) y una zona de policondensación (202) y una segunda línea en fase de fusión que tiene una zona de esterificación (201A) y una zona de policondensación (202A). El primer flujo de alimentación de los metales catalizadores es alimentado a través de las líneas (205) a cada una de las líneas en fase de fusión. El tanque de metales (204) es la fuente del segundo flujo de alimentación. El segundo flujo de alimentación es alimentado a una de las líneas en fase de fusión, o a una combinación de líneas en fase de fusión, tantas como se desee. Por ejemplo, el segundo flujo de alimentación puede alimentar solo a una pero no a ambas líneas en fase de fusión porque los polímeros producidos en una primera línea en fase de fusión se fabrican con una primera proporción de catalizador y los polímeros producidos en una segunda línea en fase de fusión se fabrican con una proporción de catalizador modificada, la modificación efectuada por la adición del segundo flujo de alimentación a la segunda línea en fase de fusión. Alternativamente, si se produce una variedad de polímeros en cada línea, entonces el segundo flujo de alimentación puede alimentarse a dos o más de las líneas en fase de fusión.

10  
15  
20

Tal como se ilustra en la figura 2, el segundo flujo de alimentación puede alimentarse a una o ambas líneas en fase fundida a través de la línea (206). Tal como se ha descrito anteriormente, el segundo flujo de alimentación puede añadirse a la primera línea en fase de fusión a través de una o más líneas (207, 208 o 209), o alimentarse al primer flujo de alimentación en la línea (205) para proporcionar un flujo combinado alimentado a la primera línea en fase de fusión. Mientras el segundo flujo de alimentación se alimenta a la primera línea en fase de fusión, el primer flujo de alimentación se alimenta tanto a la primera línea en fase de fusión como a la segunda línea en fase de fusión. Opcionalmente, el segundo flujo de alimentación puede medirse o alimentarse simultáneamente en la segunda línea en fase de fusión en cualquier punto de adición (207, 208 y/o 209), o a la primera línea de flujo de alimentación (205) para proporcionar una alimentación combinada en la segunda línea en fase de fusión.

25  
30

El proceso preferentemente se realiza de forma continua. Preferentemente, la primera y segunda líneas en fase de fusión son un proceso continuo. Más preferentemente, el primer flujo de alimentación y el segundo flujo de alimentación se alimentan de forma continua a al menos una línea en fase de fusión, y si están presentes múltiples líneas en fase de fusión, el único tanque de catalizador que tiene una primera proporción de catalizador fija proporciona el primer flujo de alimentación alimentado de forma continua a al menos dos líneas en fase de fusión, con el segundo flujo de alimentación alimentado a una o dichas al menos dos líneas en fase de fusión alimentadas por el primer flujo de alimentación.

35

La proporción molar de metales en el primer flujo de alimentación al proceso en fase de fusión es deseablemente fija. La proporción molar particular se establece por la diana de proporción molar de los metales mezclados en el tanque de mezcla de catalizador. Habrá algunas fluctuaciones menores en la proporción molar de metales realmente alimentados al proceso en fase de fusión en el primer flujo de alimentación debido a variables tales como precipitación potencial, sedimentación o llenado del tanque de mezcla de catalizador con catalizador de reposición fresco cuando el inventario viejo permanece en el tanque de mezcla, entre otras razones. Sin embargo, la proporción molar diana de los metales en el tanque de mezcla de catalizador se fija cada vez que el tanque de mezcla se rellena con metales de reposición, o si se repone de continua en el tanque de mezcla, entonces la proporción molar diana se fija al menos durante 5 días o el tiempo de ejecución de producción.

40  
45

En una realización, los metales catalizadores en el tanque de mezcla de catalizador son al menos aluminio y un metal alcalinotérreo o metal alcalino, tal como sodio y/o litio. El tanque de metales (106) o (206) contiene uno o más de los compuestos de metal alcalinotérreo o alcalino, pero no aluminio. Los metales alcalinotérreos o alcalinos para un segundo flujo de alimentación que puede añadirse a la zona de esterificación antes, durante o después de la finalización de la esterificación, o entre la zona de esterificación y la zona de policondensación, o en un punto en que comienza la policondensación.

50  
55

Los metales catalizadores A y/o B en el segundo flujo de alimentación de la invención se pueden añadir antes del 50 % de conversión de la mezcla de reacción de esterificación. En otra realización, el segundo flujo de alimentación se añade a un tanque de pasta o a la alimentación de pasta a un reactor de esterificación o al primer reactor de esterificación.

60

5 El punto y/o cantidad de adición del segundo flujo de alimentación puede alterar las propiedades del polímero producido en un proceso en fase de fusión. Por ejemplo, añadir un metal alcalinotérreo o metal alcalino, y en particular litio, pronto en el proceso en fase de fusión, tal como a la zona de esterificación y más particularmente al tanque de pasta dentro de la zona de esterificación, o al menos antes del 50% de conversión, reducirá el contenido de dietilenglicol (DEG) o residuo de DEG en el polímero de poliéster producido por el proceso en fase de fusión. Una reducción del contenido de DEG es bastante beneficiosa si el polímero está diseñado para fabricar o es adecuado para la fabricación de botellas moldeadas por soplado termofijadas. El contenido típico de DEG en polímero de poliéster es de aproximadamente el 2 por ciento en moles en un proceso continuo. El contenido de DEG añadiendo litio pronto en el proceso en fase de fusión, tal como antes del 50 % de esterificación (que incluye el intercambio estérico), se puede reducir en relación con la ausencia de adición de litio a la zona de esterificación. El grado de reducción puede ser de al menos el 10 %, o al menos el 20 %, o al menos el 30 %.

15 Añadiendo los metales A y/o B en el segundo flujo de alimentación, tal como un metal alcalinotérreo o un metal alcalino, y en particular Li, a un proceso en fase de fusión, la proporción molar de A:B en el polímero de poliéster, tal como Li:Al, aumentará respecto la proporción molar de A:B presente en el primer flujo de alimentación.

20 Se prefieren proporciones molares de Li:Al en el polímero de poliéster que se aproximan a 1:1 (por ejemplo, de 0,5:1 a 1,5:1) para controlar la formación de cuerpos de color amarillo en el polímero. Añadir una cantidad de Li como el segundo flujo de alimentación que aumenta significativamente la proporción molar de Li:Al más allá de 1:1 en el polímero de poliéster, tal como una proporción de 5:1, dará como resultado la formación de un color amarillo significativo en el polímero según lo determinado por las mediciones de color b\*.

25 Puede ser deseable proporcionar dos líneas en fase de fusión, una que produzca un polímero de poliéster que tenga un buen color b\* por debajo de 5 o por debajo de 4 o 3 o menos medido en una preforma hecha con el polímero y una segunda línea en fase de fusión que produzca un polímero de poliéster que tiene un bajo contenido de DEG, por ejemplo por debajo del 2 % molar, o el 1,5 % molar o menos, o el 1 % molar o menos, o el 0,75 % molar o menos. En esta realización, el tanque de mezcla de catalizador (203) suministrará a ambas líneas los metales A y B, tales como Li:Al, a una proporción molar de al menos 0,5:1, o al menos 0,75:1, o al menos 0,8:1, o al menos 0,9:1, y hasta 3:1, o hasta 2,5:1, o hasta 2:1, o hasta 1,7:1, o hasta 1,5:1, o hasta 1,3:1, o hasta 1,2:1, o hasta 1,1:1. En una realización, la proporción molar Li:Al varía de 0,8:1 a 1,5:1, o de 0,9:1 a 1,2:1. Una línea en fase de fusión es suministrada sin un segundo flujo de alimentación, mientras que una segunda línea en fase de fusión es suministrada con un segundo flujo de alimentación de cantidades adicionales de metal A o B, tal como Li, suficiente para elevar la proporción molar de A:B, tal como Li:Al, al menos un 25 %, o al menos un 35 %, o al menos un 40 %, o al menos un 50 %, o al menos un 75 %, o al menos un 90 %, o al menos un 100 %, o al menos un 150 %, o al menos un 200 %, y hasta aproximadamente un 2000 %, o hasta aproximadamente un 1000 %, o hasta aproximadamente un 500 %.

35 En otro aspecto, se añade suficiente metal alcalinotérreo o metal alcalino, tal como Na o Li, para aumentar la proporción del metal alcalinotérreo o metal alcalino:Al de 0,5:1 a 2:1 hasta un intervalo entre 3:1 a 10:1, o de 3:1 a 7:1, o de 3:1 a 5:1.

40 De este modo, se proporciona un proceso continuo para fabricar polímeros de poliéster en al menos dos líneas en fase de fusión alimentadas por un primer flujo de alimentación común de una composición de catalizador que tiene una proporción molar fija donde los polímeros producidos en al menos una de las líneas en fase de fusión tienen una proporción de catalizador que es diferente de la proporción de catalizador en el primer flujo de alimentación. Por consiguiente, se proporciona un procedimiento para fabricar polímeros de poliéster que comprende fabricar un polímero de poliéster 1 a partir de una línea de producción en fase de fusión 1, comprendiendo dicho polímero de poliéster 1 un metal A y un metal B en una primera proporción molar de A:B y un polímero de poliéster 2 de una línea de producción en fase de fusión 2 que comprende un metal A y un metal B en una segunda proporción molar A:B, donde el metal A es diferente del metal B, las proporciones molares del polímero de poliéster 1 y 2 son diferentes entre sí, y cada una de las líneas de producción en fase de fusión 1 y 2 es alimentada desde un tanque de mezcla de catalizador común que suministra los metales A y B.

55 En una realización, el sistema catalizador comprende aluminio y al menos uno de un metal alcalinotérreo o metal alcalino. El compuesto de aluminio, y más ampliamente uno cualquiera de los metales A o B, o ambos, se añade deseablemente a la mezcla oligomérica después de la finalización de la esterificación o a una fusión de poliéster no más tarde que cuando la V.lt. del producto de fusión alcanza 0,3 dl/g, o no más tarde que cuando la V.lt. del producto de fusión alcanza 0,2 dl/g, y más preferentemente a la mezcla de oligómeros que sale de la zona de esterificación o antes de comenzar o al comienzo de la policondensación.

60

La invención permite emplear un primer flujo de alimentación que tiene una proporción molar de A:B, tal como metales alcalinotérreos o metales alcalinos: Al, y en particular Li:Al, que se aproxima a una proporción molar 1:1 (de 0,5:1 a 1,5:1, o de 0,75:1 a 1,25:1, o de 0,9:1 a 1,1:1) como una solución o suspensión o dispersión para la adición en cualquiera de los puntos mencionados, preferentemente después de que la esterificación se convierte al 90 %, y añadir a continuación un segundo flujo de alimentación del metal A y/o B, tal como uno que contiene un metal alcalinotérreo o un metal alcalino, tal como Na o Li, antes o después del primer punto de adición del flujo de alimentación que dará como resultado la proporción A:B deseada máxima en el polímero de poliéster, o la proporción molar de metal alcalinotérreo o alcalino:Al deseada. Este procedimiento dará como resultado una actividad de catalizador muy similar cuando se compara con una solución de litio-aluminio con la proporción molar final deseada, añadida en el punto de adición estándar. La invención permite flexibilidad para operar dos líneas en fase de fusión con dos proporciones molares de catalizador diferentes mientras que tiene solamente un sistema de mezcla/alimentación de catalizador en una proporción de metal fija A:B alimentando ambas líneas desde el sistema de mezcla/alimentación de catalizador.

Por consiguiente, el proceso de la invención posibilita fabricar un polímero de poliéster en una línea en fase de fusión que comprende alimentar una cantidad fija de metales catalizadores A y B desde un tanque de mezcla de catalizador a la línea en fase de fusión y producir un polímero de poliéster que tiene una cantidad de metal A que es mayor que la cantidad de metal A alimentado desde el tanque de mezcla de catalizador al proceso en fase de fusión, o una cantidad de metal B que es mayor que la cantidad de metal B alimentado desde el tanque de mezcla de catalizador al proceso en fase de fusión, o una cantidad de metales A y B que es mayor que la cantidad de metales A y B alimentados desde el tanque de mezcla de catalizador al proceso en fase de fusión, cada uno sin variar la cantidad fija de metales A y B alimentados desde un tanque de mezcla de catalizador a la línea en fase de fusión. La línea en fase de fusión es deseablemente un proceso continuo y tiene un rendimiento de al menos 50 toneladas/día en estado de funcionamiento continuo.

A continuación se describen realizaciones en las que el sistema catalizador empleado como primer flujo de alimentación comprende Al y un metal alcalinotérreo o metal alcalino o uno o más de los metales empleados en el segundo flujo de alimentación que es un metal alcalinotérreo o metal alcalino.

Se puede añadir aluminio al tanque de mezcla de catalizador como un compuesto (que incluye una sal o un complejo), o como un metal elemental siempre y cuando que sea básicamente activo como un catalizador en la fase de policondensación tanto solo como en combinación con los átomos o compuestos del metal alcalino o el metal alcalinotérreo.

En un aspecto de la invención, los compuestos de aluminio con al menos un sustituyente orgánico, o dos, o tres, se usan en la preparación de la composición. Los ejemplos ilustrativos de compuestos de aluminio adecuados como catalizadores incluyen los de la fórmula:



donde R, R', R'' son independientemente un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo acilo o hidrógeno, R'''' es un grupo aniónico, y a, b, c, d son independientemente 0 o números enteros positivos, y a+b+c+d no es superior a 3, o preferentemente igual a 3.

Los compuestos de aluminio que presentan actividad catalítica y en cuanto a eso cualquier metal que presenta actividad catalítica para una reacción de policondensación incluyen aquellos que son capaces de aumentar la velocidad de reacción de una reacción de polimerización, en particular una reacción de condensación, como los utilizados para fabricar polímeros de poliéster (que se pueden medir como una reducción de tiempo de residencia para alcanzar una V.lt. diana, o un aumento de la V.lt. transcurrido un tiempo como un aumento de al menos 0,1 dl/g durante 1 hora). Los compuestos de aluminio particularmente elegidos son preferentemente los que son eficaces para aumentar la V.lt. de la reacción de fusión en al menos 0,2 dl/g en 1 hora.

También es deseable usar un compuesto de aluminio que tenga una mayor solubilidad en el disolvente. Ejemplos adecuados de compuestos de aluminio incluyen las sales de ácido carboxílico de aluminio tales como acetato de aluminio, benzoato de aluminio, lactato de aluminio, laurato de aluminio, estearato de aluminio, alcoholatos de aluminio tales como etilato de aluminio, isopropilato de aluminio, tri-butirato de aluminio, isopropóxido de aluminio, tri-terc-butirato de aluminio, diisopropilato de mono-sec-butoxialuminio y quelatos de aluminio en los que el grupo alcoxi de un alcoholato de aluminio está total o parcialmente sustituido por un agente quelante tal como un acetoacetato de alquilo o acetilacetona tal como acetoacetato de etil diisopropilato de aluminio, tris(acetato de etil)aluminio, alquilacetato de diisopropilato de aluminio, monoacetilacetato de bis(acetato de etil)aluminio,

tris(acetato de acetil)aluminio, acetilacetato de aluminio.

Las preferidas entre los compuestos de aluminio son las sales básicas de ácido carboxílico de aluminio y alcoholatos de aluminio. Las sales básicas de ácido carboxílico de aluminio incluyen compuestos monobásicos y dibásicos. El acetato de aluminio básico usado puede ser el compuesto diacetato monohidroxilado o el compuesto dihidroxilado monoacetato o una mezcla de los mismos. En un aspecto, el compuesto de aluminio comprende acetato de aluminio e isopropóxido de aluminio. El isopropóxido de aluminio es el más preferido.

Una cantidad de átomos de aluminio, en combinación con M (el metal alcalinotérreo o metal alcalino), se utilizan para afectar la policondensación una vez se ha añadido al procedimiento de polimerización en fase de fusión. Las cantidades adecuadas de átomos de aluminio presentes en el polímero se sitúan normalmente en un intervalo de entre al menos 3 ppm, o al menos 5 ppm, o al menos 10 ppm, o al menos 15 ppm, o al menos 20 ppm, o al menos 30 ppm y hasta aproximadamente 150 ppm, o hasta aproximadamente 100 ppm, o hasta aproximadamente 75 ppm, o hasta aproximadamente 60 ppm de átomos de aluminio en base al peso del polímero. El intervalo preferido de carga de aluminio en el polímero de poliéster es, y la cantidad de átomos de aluminio presentes en la composición alimentados en un reactor de polimerización en fase de fusión es eficaz para proporcionar en el polímero, 5 ppm a 60 ppm, con una cantidad más preferida en una base calculada dentro de un intervalo de entre 10 a 20 ppm Al en base al peso del polímero.

Por supuesto, la composición del primer flujo de alimentación puede contener y normalmente contiene una concentración más elevada de los metales que los presentes en el polímero de poliéster. La composición se alimenta o se dosifica a la fase en fusión a una velocidad correspondiente a la cantidad deseada del metal presente en el polímero de poliéster. La composición puede contener desde 1000 ppm, o al menos 2000 ppm, o al menos 3000 ppm, o al menos 3500 ppm, o al menos 4000 ppm, o al menos 5000 ppm, o al menos el 1 % en peso. La cantidad máxima de aluminio utilizado depende de su límite de solubilidad en una mezcla de disolvente dada en condiciones ambientales. Son deseables concentraciones elevadas de aluminio de forma que la cantidad de disolvente alimentada en el procedimiento de fase de fusión se reduce y/o se pueden alimentar cargas más elevadas de aluminio en el procedimiento de fase en fusión para fabricar el polímero de poliéster a una velocidad de flujo dada para aumentar la velocidad de reacción de policondensación y, por consiguiente, disminuir el tiempo de polimerización y aumentar el rendimiento.

En una realización; se proporciona una solución del catalizador que contiene al menos 3000 ppm de aluminio, o al menos 3500 ppm de aluminio, o al menos 4000 ppm de aluminio, o al menos 10.000 ppm de aluminio, y puede contener hasta el 10 % en peso, o hasta el 5 % en peso, o hasta el 3 % en peso, o hasta el 2 % en peso de aluminio. Por solución se entiende una composición que es capaz de permanecer en solución durante un período de al menos una (1) semana sin precipitación visible cuando se deja en reposo en condiciones ambiente (dentro de un intervalo de 25 °C a 40 °C).

El compuesto alcalino se puede añadir como un compuesto metálico o como un compuesto organometálico. Los metales alcalinos y los metales alcalinotérreos incluyen los metales del Grupo IA y del Grupo IIA de la tabla periódica, que incluyen pero no se limitan a Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, y preferentemente Li, Na o K. Si las velocidades rápidas son las preocupaciones principales, normalmente se prefieren Li o Na. Si la preocupación principal es el color, el Na es el más preferido. Los metales se pueden añadir a la fase de fusión como compuestos metálicos (que incluye un complejo o una sal) que presenta contraiones, de los que los preferidos son hidróxidos, carbonatos y ácidos carboxílicos.

La cantidad de metal alcalinotérreo o alcalino, en combinación con Al, es eficaz para aumentar el peso molecular del producto de fusión del polímero. La cantidad en peso variará notablemente en función del peso molecular del metal. La cantidad del metal alcalinotérreo o metal alcalino en la composición puede variar entre al menos 250 ppm, o al menos 500 ppm, o al menos 700 ppm, o al menos 780 ppm, o al menos 1000 ppm, o al menos 2000 ppm, o al menos 2460 ppm, o al menos 3000 ppm, o al menos 5000 ppm, o al menos 1 % en peso, o al menos 2 % en peso, y hasta aproximadamente un 30 % en peso, o hasta aproximadamente un 20 % en peso, o hasta un 15 % en peso, o hasta un 10 % en peso, o hasta un 5 % en peso, o hasta un 2 % en peso, o hasta 1 % en peso, o hasta 5000 ppm, en base al peso de la solución. La cantidad del metal alcalinotérreo o metal alcalino alimentado al procedimiento de polimerización en fase de fusión es eficaz para producir una composición de polímero de poliéster que contiene, y la composición de polímero de poliéster contiene, desde al menos 1 ppm, o al menos 2 ppm, o al menos 3 ppm, o al menos 4 ppm, o al menos 5 ppm, y hasta aproximadamente 60 ppm, o hasta aproximadamente 50 ppm, o hasta aproximadamente 30 ppm, o hasta aproximadamente 20 ppm, o hasta aproximadamente 15 ppm de metal alcalinotérreo o metal alcalino sobre una base calculada y en base al peso de la composición de polímero de poliéster. La cantidad particular de metal alcalinotérreo o metal alcalino en el polímero de poliéster variará de nuevo

dependiendo del peso molecular del metal.

La solución, dispersión o suspensión se prepara combinando los compuestos metálicos, por ejemplo sales de metal alcalinotérreo o alcalinas con los compuestos de aluminio, preferentemente un compuesto de aluminio tridentado, junto con el disolvente deseado, tal como etilenglicol, DEG, compuestos de polihidroxiléteres, o disolventes de éter de monool, o combinaciones de los mismos, o cualquier otro disolvente adecuado y agitar la mezcla a una temperatura que varía de 20 °C a 150 °C, o de 80 °C a 140 °C.

En el tanque de metales, el metal alcalinotérreo o el metal alcalino se pueden disolver en agua o en cualquier otro disolvente adecuado.

Aunque se describe un tanque de mezcla de catalizador (103) y un tanque de metales (104), el proceso de la invención puede incluir cualquier otro dispositivo precedente o después de estos tanques, tal como avanzando desde un tanque de mezcla a un recipiente de alimentación, dispositivos de medición, válvulas y bombas.

También se añade un compuesto de fósforo a un proceso de polimerización en fase de fusión, el estabilizante catalítico se añade al producto de fusión del poliéster más tarde durante el transcurso de policondensación y antes de la solidificación. El desactivador se añade al producto de fusión del poliéster más tarde en el transcurso de la reacción de policondensación cuando se cumplen una o más de las siguientes condiciones o un poco después y antes de la solidificación del producto de fusión del poliéster:

- a) el producto de fusión del poliéster alcanza una V.it. de al menos 0,50 dl/g o
- b) se aplica el vacío al producto fusión del poliéster, si existe, es liberado, al menos parcialmente, o
- c) si el producto de fusión del poliéster está presente en un proceso de polimerización en fase de fusión, añadiendo el un compuesto de fósforo en el reactor final para formar el polímero de poliéster, cerca de su punto de descarga, o entre el reactor final y antes de un cortador para cortar el producto de fusión del poliéster, o
- d) si el producto de fusión del poliéster está presente en un proceso de polimerización en fase de fusión, seguido de al menos un 85% del tiempo para la policondensación del producto de fusión del poliéster; o
- e) la V.it. del producto de fusión del poliéster está dentro de +/- 0,15 dl/g de la V.it. obtenida en la solidificación; o
- f) en un punto dentro de 30 minutos o menos, o 20 minutos o menos de la solidificación del producto de fusión del poliéster.

En una realización, el desactivador se añade al producto de fusión del poliéster después de que el producto de fusión del poliéster alcance una V.it. de al menos 0,50 dl/g, o al menos 0,55 dl/g, o al menos 0,60 dl/g, o al menos 0,65 dl/g, o al menos 0,68 dl/g, o al menos 0,70 dl/g, o al menos 0,72 dl/g, o al menos 0,76 dl/g, o al menos 0,78 dl/g, y de la forma más preferente, independientemente de cuando se añade el desactivador, el polímero resultante que se obtiene de la fabricación de la fase de fusión presenta una V.it. de al menos 0,68 dl/g o al menos 0,72 dl/g o al menos 0,76 dl/g.

En otra realización, el desactivador se añade al producto de fusión del poliéster durante o después de la liberación de vacío del producto de fusión del poliéster sometido a unas reacciones de policondensación, o después de que llevar la presión en una zona o reactor de policondensación desde un nivel inferior de como máximo 10 mm Hg o menos o preferentemente desde un nivel inferior de como máximo 3 mm Hg o menos hasta un nivel de 300 mm Hg o mayor, o 450 mm Hg o mayor, o 600 mm Hg o mayor, o a una presión atmosférica o superior, y preferentemente antes de que el producto de fusión del poliéster se solidifique.

En otra realización, el desactivador se añade en una ubicación próxima o en el extremo de un reactor final o entre el reactor final y antes de un cortador. Por ejemplo, el desactivador se añade al último reactor de policondensación en una ubicación próxima a la salida del último reactor de policondensación, o en un conducto conectado directa o indirectamente al último reactor de policondensación y una bomba de engranajes o un extrusor que proporciona la fuerza motriz para conducir el producto de fusión a través de una matriz para cortar en el lugar en el que dicho conducto se coloca al revés de o proximal a la salida o al final del último reactor de policondensación, o al conducto de entrada en el último reactor de policondensación que es proximal a su salida. Por proximal a la salida del último reactor de policondensación, se entiende que la ubicación de adición está dentro del último 25 % o menos de dicho reactor o dentro del último 15 % o menos de dicho reactor o preferentemente en el último 10 % o menos de dicho reactor. El porcentaje puede ser por longitud o altura o por volumen del último reactor de policondensación. Preferentemente, el porcentaje es por longitud o altura.

Los últimos porcentajes de longitudes, alturas o volúmenes se miden comenzando desde la última salida del reactor de policondensación.

5 En otra realización adicional, el desactivador se añade al producto de fusión del poliéster después de al menos un 85%, o al menos un 90 %, o al menos un 95 %, o al menos un 98 %, o aproximadamente un 100 % del tiempo promedio de policondensación. El tiempo promedio de policondensación es la medida del tiempo promedio  
 10 transcurre entre cuando una parte dada de producto de fusión entra en el inicio de la zona de policondensación cuando esa parte dada de producto de fusión alcanza la salida del producto de fusión de poliéster desde el último reactor de policondensación. El tiempo promedio de policondensación o el tiempo promedio de residencia en la zona de policondensación se puede medir mediante estudios de trazadores o modelización. En una realización adicional, el desactivador se añade al producto de fusión del poliéster cuando la V.It. del producto de fusión del poliéster está  
 15 dentro de 0,15 dl/g o dentro de 0,10 dl/g, o dentro de 0,05 dl/g, o dentro de 0,030 dl/g, o dentro de 0,02 de la V.It. obtenida tras la solidificación. Por ejemplo, el producto de fusión del poliéster podría tener una V.it. que está 0,10 dl/g debajo de la V.it. obtenida tras la solidificación, o podría tener una V.it. que está 0,10 dl/g por encima de la V.it. obtenida tras la solidificación.

15 En otra realización adicional, el desactivador se añade al producto de fusión del poliéster en un momento dentro de 30 minutos o menos, o dentro de 20 minutos o menos, o dentro de 10 minutos o menos, o 5 minutos o menos, o 3 minutos o menos de la solidificación del producto de fusión del poliéster. La solidificación del producto de fusión del poliéster tiene lugar normalmente cuando el producto de fusión se fuerza a través de una matriz a un baño de agua y  
 20 se corta en granzas, o en un procedimiento de fusión para moldear cuando el producto de fusión se moldea por inyección en un artículo moldeado. En el sentido más amplio, la solidificación se produce cuando la temperatura del producto fundido del polímero se enfría por debajo de la temperatura de fusión cristalina del polímero.

25 En otra realización más preferida, cada una de las realizaciones identificadas en esta invención tienen lugar individualmente o en combinación en un procedimiento de fabricación continuo en el que la producción del proceso en fase de fusión es de al menos 1 tonelada métrica/día, o al menos 50 toneladas métricas/día, o al menos 100 toneladas métrica/día, o al menos 200 toneladas métricas/día, o al menos 300 toneladas métricas/día, o al menos 400 toneladas métricas/día, o al menos 500 toneladas métricas/día de polímero de poliéster en un estado de funcionamiento continuo.

30 El tiempo de reacción del producto de fusión desde una V.It. de 0,40 dl/g y hasta una V.It. en el intervalo de al menos 0,68 dl/g a 0,94 dl/g es preferentemente 240 minutos o menos, 210 minutos o menos, 180 minutos o menos, 150 minutos o menos, o 120 minutos o menos, o 90 minutos o menos, o 50 minutos o menos. Durante los tiempos indicados, el vacío aplicado está preferentemente entre 0,5 y 1,0 mm de Hg, la temperatura está preferentemente entre 275 °C y 285 °C. La V.It. diana está preferentemente entre 0,82 y 0,92 dl/g antes de la  
 35 desactivación/estabilización.

40 Debe entenderse que las condiciones del proceso en fase de fusión y las configuraciones del reactor descritas anteriormente son ilustrativas de un proceso en fase de fusión, y que la invención no está limitada a este proceso ilustrativo. Por ejemplo, aunque se ha hecho referencia a una variedad de condiciones operativas a ciertos valores de V.It. discretos, las diferentes condiciones del proceso pueden implementarse dentro o fuera de los valores de V.It., o las condiciones de operación establecidas se pueden aplicar en puntos de V.It. en el producto de fusión que no sean los indicados. Además, se pueden ajustar las condiciones del proceso en función del tiempo de reacción en lugar de medir o predecir la V.It. del producto de fusión. El proceso tampoco se limita al uso de reactores de tanque en serie o en paralelo o al uso de diferentes recipientes para cada zona. Tampoco es necesario dividir la reacción de policondensación en una zona de prepolímero y una zona de acabado porque la reacción de policondensación puede tener lugar en un reactor de policondensación con variaciones en las condiciones de operación a lo largo del tiempo o en una multitud de reactores en serie, ya sea en un proceso discontinuo, semicontinuo o continuo.

45 Una vez que se ha obtenido la V.It. deseada, el polímero de poliéster fundido en los reactores en fase de fusión se descarga como un producto en fase de fusión, se corta y se solidifica. El producto de polímero de poliéster en fase de fusión se procesa a una forma deseada, tal como partículas amorfas; sin embargo, se prefieren aglomerados cristalizados. La forma de las partículas poliméricas de poliéster no está limitada, y puede incluir partículas discretas con forma regular o irregular sin limitación en sus dimensiones, incluyendo estrellas, esferas, esferoides, globoides, aglomerados de forma cilíndrica, aglomerados convencionales, pastillas y cualquier otra forma, pero las partículas se distinguen de una lámina, película, preformas, hebras o fibras.  
 50  
 55

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

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

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

El grado de cristalinidad es opcionalmente al menos el 30 %, al menos el 35 % o al menos el 40 %.

Los poliésteres adecuados son aquellos que tienen unidades de arilato de alquileo repetidas, tales como tereftalato o naftalato de polialquileo. En una realización, el polímero de poliéster comprende:

- (a) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos un 90 % molar, o al menos un 92 % molar, o al menos un 96 % molar de los residuos del ácido tereftálico, derivados del ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados del ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, o mezclas de los mismos, más preferentemente ácido tereftálico o derivados del ácido tereftálico, y
- (b) un componente hidroxilo que comprende al menos un 90 % molar, o al menos un 92 % molar, o al menos un 96 % molar de los residuos de etilenglicol o propanodiol, más preferentemente etilenglicol, en base al 100 por ciento molar de los residuos del componente de ácido carboxílico y el 100 por ciento molar de los residuos del componente hidroxilo en el polímero de poliéster.

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

Los derivados de ácido tereftálico y ácido naftalenodicarboxílico incluyen tereftalatos de dialquilo  $C_1-C_4$  y naftalatos de dialquilo  $C_1-C_4$ , tales como tereftalato de dimetilo y naftalato de dimetilo.

Los modificadores pueden estar presentes en una cantidad de hasta 40 % molar, o hasta 20 % molar, o hasta 10 % molar, o hasta 8 % molar, o hasta 4 % molar en base a los moles totales de sus componentes respectivos en el polímero. Modificadores mono, tri y superiores están preferentemente presentes en cantidades de sólo hasta un 8% molar, o hasta un 4% molar.

Además de un componente diácido de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico o mezclas de los mismos, el componente o

componentes de ácido carboxílico del presente poliéster pueden incluir uno o más compuestos de ácido carboxílico modificadores adicionales. Tales compuestos de ácido carboxílico modificadores adicionales incluyen compuestos de ácido monocarboxílico, compuestos de ácido dicarboxílico y compuestos con un número mayor de grupos ácido carboxílico. Los ejemplos incluyen ácidos dicarboxílicos aromáticos que tienen preferentemente de 8 a 14 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen preferentemente de 4 a 12 átomos de carbono o ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que tienen preferentemente de 8 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos más específicos de ácidos dicarboxílicos modificadores útiles como componente(s) ácido son el ácido ftálico, el ácido isoftálico, el ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, el ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico, el ácido ciclohexanodiacético, el ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido azelaico, el ácido sebácico, y similares, siendo el ácido isoftálico, el ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico y el ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico los más preferidos. Se debe entender que el uso de los correspondientes anhídridos de ácido, ésteres y cloruros de ácido de estos ácidos está incluido en la expresión "ácido carboxílico". También es posible que agentes ramificantes de compuestos tricarbóxi y compuestos con un número mayor de grupos de ácidos carboxílicos modifiquen el poliéster, conjuntamente con los ácidos monocarboxílicos terminales de la cadena.

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

Como modificadores, el polímero de poliéster puede contener preferentemente dichos comonomeros como ácido isoftálico, naftaleno de ácido dicarboxílico, 1,4-ciclohexanodimetanol y dietilenglicol.

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

En una forma de realización, la composición contiene menos del 60 % en peso, o menos del 40 % en peso, o menos del 20 % en peso, o menos del 10 % en peso, o menos del 5 % en peso, o ningún polímero de poliéster reciclado después del consumo ("PCR") presente en la composición. En otra forma de realización, la composición contiene PCR en una cantidad superior a cero y hasta un 60 % en peso, o hasta un 40 % en peso, o hasta un 20 % en peso, o hasta un 10 % en peso.

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

Los envases de transporte son envases usados para transporte por tierra, mar o aire. Los ejemplos incluyen trenes de mercancías, contenedores de camiones articulados, cajas Gaylord, bodegas de barcos o cualquier otro contenedor que se use para transportar partículas de poliéster acabadas a un cliente. Los clientes son normalmente entidades transformadoras que transforman las partículas en preformas u otros artículos moldeados.

Los envases de transporte contienen partículas de poliéster a granel. Las partículas a granel ocupan un volumen de al menos 3 metros cúbicos. En realizaciones preferidas, las partículas a granel en los contenedores de transporte ocupan un volumen de al menos 5 metros cúbicos, o al menos 10 metros cúbicos.

En una realización, se proporcionan partículas de polímero de poliéster acabadas que presentan una V.lt. media de al menos 0,68 dl/g, o 0,70 dl/g, o 0,72 dl/g, o 0,74 dl/g, o 0,76 dl/g o 0,80 dl/g, obtenidas en una polimerización en



fase de fusión y un nivel de acetaldehído residual de 10 ppm o inferior o 5 ppm o inferior; donde dichas partículas comprenden un nivel de aluminio en una cantidad de al menos 3 ppm, o al menos 5 ppm, o al menos 10 ppm, o al menos 15 ppm, o al menos 20 ppm en base al peso de los polímeros. Preferentemente, las partículas de poliéster en el contenedor de transporte también presentan un nivel de cristalinidad de al menos un 20 %, preferentemente al menos un 30 %; y las partículas también contienen un nivel diferente a cero de un metal alcalinotérreo o metal alcalino, junto con un nivel diferente a cero de fósforo. Más preferentemente, la tasa de generación de AA de dichas partículas es inferior a 20 ppm, o inferior a 18 ppm, o inferior a 16 ppm, o inferior a 14 ppm, o inferior a 12 ppm, o inferior a 10 ppm, y las partículas tienen un brillo L\* de al menos 55, o al menos 60, o al menos 65, al menos 70, o al menos 73, o al menos 76, y carecen de eliminadores de AA. Las partículas se colocan preferentemente en un contenedor de transporte. Más preferentemente, las partículas no se han polimerizado a estado sólido. Por partículas "completadas" se entiende partículas que se han sometido por parte del fabricante de las partículas a todas las condiciones de procesamiento necesarias para producir una partícula lista para ser alimentada en unas tolvas de secado asociadas a una máquina de moldeo o directamente a una máquina de moldeo usada para convertir las partículas en artículos sin etapas de procesamiento posteriores realizadas por el fabricante de partículas.

Los artículos se pueden formar a partir de los productos en fase de fusión mediante cualquier técnica convencional conocida por los expertos en la materia. Por ejemplo, los productos en fase de fusión, opcionalmente polimerizados en estado sólido, que se cristalizan hasta un grado de cristalización de al menos el 20 %, son alimentados a una máquina para extrusión en fase de fusión y moldeo por inyección del producto de fusión en formas tales como preformas adecuadas para moldeo por soplado y estirado a recipientes para bebidas o alimentos, o una máquina para moldeo por inyección, o una máquina para simplemente extruir en otras formas tales como láminas. Los procesos adecuados para formar los artículos son conocidos e incluyen extrusión, moldeo por soplado por extrusión, moldeo por fusión, moldeo por inyección, proceso de fusión a moldeo, moldeo por soplado y estirado (SBM), termoformado y similares.

Los ejemplos de los tipos de artículos conformados que se pueden formar a partir de los productos en fase de fusión y la composición de polímero de poliéster de la invención incluyen una lámina; película; envases y recipientes tales como preformas, botellas, jarras y bandejas; varillas; tubos; tapas; y filamentos y fibras. Las botellas de bebida elaboradas a partir de poli(tereftalato de etileno) adecuadas para contener agua o bebidas carbonatadas, y las botellas de bebida termofijadas adecuadas para contener bebidas que llenan en caliente la botella, son ejemplos de los tipos de botellas que se elaboran a partir de los aglomerados cristalizados de la invención. Ejemplos de bandejas son aquellas que son horneables por partida doble y otras bandejas CPET.

Cada una de las realizaciones identificadas en esta invención, si se desea, tienen lugar en un procedimiento de fabricación continuo en el que la producción del procedimiento de fase de fusión es de al menos 1 tonelada/día, o al menos 50 toneladas/día, o al menos 100 toneladas/día, o al menos 200 toneladas/día, o al menos 300 toneladas/día, o al menos 400 toneladas/día, o al menos 500 toneladas/día de polímero de poliéster en un estado de funcionamiento continuo.

El tiempo de reacción del producto de fusión desde una V.lt. de 0,40 dl/g y hasta una V.lt. dentro de un intervalo de al menos 0,68 dl/g hasta 0,94 dl/g es de 150 minutos o menor, o 120 minutos o menor, o 90 minutos o menor, o 50 minutos o menor. La V.lt. diana se sitúa preferentemente entre 0,84 y 0,94 dl/g antes de la desactivación/estabilización, el vacío que se aplica se sitúa preferentemente entre 0,5 y 1,0 torr, y la temperatura se sitúa preferentemente entre 275 °C y 285 °C.

Esta invención se puede ilustrar además con los ejemplos adicionales de sus formas de realización, aunque se entenderá que estos ejemplos se incluyen meramente con fines ilustrativos y no representan limitaciones del alcance de la invención.

50

## EJEMPLOS

Fuente de oligómeros: Los oligómeros se fabricaron usando un reactor Parr. Algunos incluían LiOH·H<sub>2</sub>O o Al(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>(véase la tabla 1 a continuación).

55

Preparación de la solución de litio-aluminio: Se usaron LiOH·H<sub>2</sub>O y Al(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> como fuentes de los metales catalíticos. Las soluciones se prepararon combinando la cantidad apropiada de cada compuesto de catalizador en etilenglicol para alcanzar la proporción molar Li:Al deseada y una concentración total de aluminio de 3000 ppm en peso. Las soluciones se calentaron a 125 °C con una purga de nitrógeno para eliminar cualquier volátil de bajo punto de ebullición. La solución 1:1 de Li:Al precipitó con el tiempo y se añadió a la polimerización como una suspensión.

60

Procedimiento de polimerización: Se usó el montaje de plataforma de media luna estándar para cada polimerización. Cada matraz de fondo redondo de 500 ml se cargó con 113 gramos de oligómero y se inició la siguiente secuencia de Camile. La solución de catalizador se añadió en la etapa 3 y se añadió LiOH•H<sub>2</sub>O en exceso en EG (cuando se indicó) 10 o 20 minutos después de la adición inicial del catalizador. La carga diana de Al fue de 15 ppm en todos los casos. En los casos en que no se añadió litio adicional, se añadió etilenglicol 20 minutos después de la solución de catalizador para mantener constante la carga general de EG en el sistema. Todas las ejecuciones fueron terminadas por torsión a un valor de torsión real de 6,0. El tiempo de finalización se notifica como la indicación principal de la actividad del catalizador.

Cargar del Parr y secuencia:

TPA: 1628 g

IPA: 33 g

EG: 869 g

LiOH•H<sub>2</sub>O: 0,2 g (19 ppm) cuando sea necesario

Al(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>: 0,2 g (15 ppm) cuando sea necesario

| Etapa | tiempo (min) | RPM | psig (torr) | Temp-recipiente (°C) | Temp-columna (°C) |
|-------|--------------|-----|-------------|----------------------|-------------------|
| 1     | 0,1          | 0   | 0           | 25                   | 25                |
| 2     | 5            | 180 | 40          | 25                   | 25                |
| 3     | 0,1          | 180 | 40          | 240                  | 25                |
| 4     | 45           | 180 | 40          | 240                  | 25                |
| 5     | 0,1          | 180 | 40          | 240                  | 150               |
| 6     | 15           | 180 | 40          | 240                  | 150               |
| 7     | 180          | 180 | 40          | 240                  | 150               |
| 8     | 30           | 180 | 0           | 240                  | 150               |

Secuencia de Camile:

| Etapa | Tiempo (min) | Temp (°C) | Vacío (torr) | Agitación (rpm) | Indicadores              |
|-------|--------------|-----------|--------------|-----------------|--------------------------|
| 1     | 0,1          | 265       | 730          | 0               |                          |
| 2     | 10           | 265       | 730          | 150             |                          |
| 3     | 1            | 265       | 730          | 150             | Añadir solución de Li/Al |
| 4     | 2            | 265       | 330          | 300             |                          |
| 5     | 2            | 265       | 330          | 300             | Calibrar agitador        |
| 6     | 6            | 278       | 30           | 300             |                          |
| 7     | 44           | 278       | 30           | 300             |                          |
| 8     | 2            | 278       | 30           | 300             |                          |
| 9     | 1            | 278       | 30           | 200             |                          |
| 10    | 20           | 278       | 30           | 200             |                          |
| 11    | 2            | 278       | 4            | 200             |                          |
| 12    | 60           | 278       | 4            | 200             |                          |
| 13    | 2            | 278       | 0,8          | 30              |                          |
| 14    | 500          | 278       | 0,8          | 30              | Torsión finalizada       |

Los resultados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

| Muestra | Proporción molar de solución de Li/Al | Equivalente de Li añadidos por separado | Punto de adición de Li | Proporción molar de Li/Al diana definitiva | Tiempo de finalización (min) | V.lh  | DEG (% en peso) | Li (ppm) | Al (ppm) |
|---------|---------------------------------------|---|------------------------|--|------------------------------|-------|-----------------|----------|----------|
| 1       | 1:1                                   | 4                                       | Post-Li/Al             | 5:1  | 142,6                        | 0,888 | 4,24            | 23       | 18       |
| 2       | 1:1                                   | 4                                       | Post-Li/Al             | 5:1  | 87,5                         | 0,832 | 4,36            | 19       | 25       |
| 3       | 1:1                                   | 4                                       | Post-Li/Al             | 5:1  | 99,3                         | 0,853 | 4,37            | 30       | 15       |

ES 2 671 701 T3

|                 |         |   |                |     |       |       |       |    |     |
|-----------------|---------|---|----------------|-----|-------|-------|-------|----|-----|
| 4               | 1:1     | 4 | Post-Li/Al     | 5:1 | 124,4 | 0,834 | 4,19  | 25 | 13  |
| 5               | 1:1     | 4 | Post-Li/Al     | 5:1 | 84,4  | 0,885 | 4,42* | 24 | 18  |
| 6               | 5:1     | 0 | N/A            | 5:1 | 80,7  | 0,871 | 4,34  | 18 | 16  |
| 7               | 5:1     | 0 | N/A            | 5:1 | 124,3 | 0,862 | 4,77  | 20 | 17  |
| 8               | 5:1     | 0 | N/A            | 5:1 | 105,1 | 0,861 | 4,42  | 12 | 15  |
| 9               | 5:1     | 0 | N/A            | 5:1 | 128,8 | 0,876 | 4,35  | 19 | 16  |
| 10              | 1:1     | 4 | Esterificación | 5:1 | 129,8 | 0,906 | 1,64  | 18 | 16  |
| 11              | 1:1     | 4 | Esterificación | 5:1 | 107,3 | 0,876 | 1,65  | 18 | 19  |
| 12              | 1:1     | 4 | Esterificación | 5:1 | 66,0  | 0,804 | 1,76  | 17 | 15  |
| 13              | 1:1     | 4 | Esterificación | 5:1 | 73,3  | 0,814 | 1,80  | 14 | 16  |
| 14 <sup>a</sup> | 5:1     | 0 | N/A            | 5:1 | 333,4 | 0,767 | 1,06  | 40 | 10  |
| 15 <sup>a</sup> | 5:1     | 0 | N/A            | 5:1 | 249,2 | 0,793 | 1,45  | 19 | 13  |
| 16 <sup>a</sup> | 5:1     | 0 | N/A            | 5:1 | 241,0 | 0,728 | 1,49  | 18 | 13  |
| 17              | Al-solo | 4 | Esterificación | 4:1 | 237,4 | 0,858 | 1,60  | 14 | 13* |
| 18              | 1:1     | 0 | N/A            | 1:1 | 126,3 | 0,854 | 4,61  | 4  | 18* |
| 19              | 1:1     | 0 | N/A            | 1:1 | 154,2 | 0,903 | 4,13  | 4  | 16  |
| 20              | 1:1     | 0 | N/A            | 1:1 | 149,4 | 0,889 | 4,25  | 4  | 17  |

<sup>a</sup>Cuatro ejecuciones 14-16, el Li y el Al se añadieron al reactor Parr durante el proceso de esterificación. Las ejecuciones se finalizaron de forma manual antes de que se alcanzó la torsión diana Definiciones del punto de adición de Li: "Post-Li/Al": la solución de Li se añadió 10-20 minutos después de la solución de catalizador Li/Al "Esterificación": Li añadido durante el proceso de esterificación en el Parr. Los equivalentes de Li son relativos a la cantidad molar de Al añadida \*reenviado para análisis y corregido

La tabla 2 muestra los promedios de las ejecuciones anteriores.

Tabla 2

| Descripción   | Número de ejecuciones | Tiempo de finalización (min) | V.lh  | DEG (% en peso) | Li(ppm) | Al(ppm) |
|---|-----------------------|------------------------------|-------|-----------------|---------|---------|
| 1:1 Li/Al + 4 Li más tarde                                    | 5                     | 107,6                        | 0,854 | 4,32*           | 24,2    | 19,8    |
| 5:1 Li/Al   | 4                     | 109,7                        | 0,868 | 4,47            | 17,3    | 16,0    |
| 1:1 Li/Al + 4 Li durante la esterificación                    | 4                     | 94,1                         | 0,850 | 1,71            | 16,8    | 16,5    |
| 5:1 Li/Al añadido en la esterificación                        | 3                     | 274,5                        | 0,763 | 1,33            | 25,7    | 12,0    |
| 4 Li durante la esterificación, Al solamente en tiempo normal | 1                     | 237,4                        | 0,858 | 1,60            | 14,0    | 55,0    |
| 1:1 Li/Al   | 3                     | 143,3                        | 0,882 | 4,33            | 4,0     | 19,3    |

\*reenviado para análisis y corregido

- 5 Los resultados de los datos indican que los primeros tres sistemas tienen una actividad similar. Una 5:1 de Li:Al se puede obtener de varias maneras y tener un comportamiento similar. Tal como se indicó anteriormente, en una de las realizaciones, es posible disminuir el DEG mediante el proceso de la invención. Tal como se indicó
- 10 anteriormente, el DEG es significativamente menor con 4 Li añadidos durante la esterificación. En un proceso discontinuo, el contenido de DEG comienza siendo grande, por lo que el efecto en la reducción de DEG es bastante grande. En una línea continua, se espera que el contenido de DEG se reduzca también, pero es probable que el efecto no sea tan grande ya que el contenido de DEG de control está típicamente en el intervalo del 2-3 por ciento en moles.
- 15 Una 1:1 de Li/Al de control es claramente más lenta que cualquiera de las ejecuciones de 5:1 de Li/Al. La separación de Li y Al por completo (5<sup>a</sup> entrada en esta tabla, entrada 17 anterior) conduce a una actividad catalítica muy mala. Añadir una 5:1 de Li/Al en la etapa de esterificación no resulta efectivo.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un proceso para alimentar metales a una o más líneas de proceso en fase de fusión para la producción de polímeros de poliéster, que comprende:
- A. proporcionar un primer flujo de alimentación, teniendo dicho primer flujo de alimentación una primera relación molar y comprendiendo una mezcla de metal A y un metal B diferente;
- 10 B. proporcionar un segundo flujo de alimentación, donde el primer flujo de alimentación contiene los metales A y B, y el segundo flujo de alimentación contiene los metales A o B, pero no ambos, y donde el metal A comprende litio o aluminio, y el metal B comprende litio o aluminio, y el segundo flujo de alimentación comprende litio, donde la proporción molar de A:B en el primer flujo de alimentación varía entre 0,5:1 y 3:1; y
- 15 C. alimentar dicho primer flujo a una o más líneas de proceso en fase de fusión en un punto de adición en cada línea y alimentar dicho segundo flujo de alimentación  
(i) en una o más de las líneas de proceso en fase de fusión aguas arriba o aguas abajo del punto de adición del primer flujo de alimentación en las líneas en fase de fusión.
- 20 2. El proceso de la reivindicación 1, donde el primer flujo de alimentación es alimentado en un punto de adición en una línea de proceso en fase de fusión, comprendiendo el punto de adición el inicio de una policondensación, a una tubería que conecta una zona de esterificación con una zona de policondensación o al final de la zona de esterificación.
- 25 3. El proceso de la reivindicación 1, que comprende múltiples líneas de producción en fase de fusión, y un tanque de mezcla de catalizador que alimenta un primer flujo de alimentación a al menos dos líneas de producción en fase de fusión.
- 30 4. El proceso de la reivindicación 1, donde la proporción molar de metales A y B en el primer flujo de alimentación al proceso en fase de fusión es fija durante al menos 5 días de tiempo de ejecución de producción en una línea en fase de fusión.
- 35 5. El proceso de la reivindicación 1, donde el segundo flujo de alimentación es alimentado al proceso en fase de fusión en un punto de adición aguas arriba o aguas abajo del punto de adición del primer flujo de alimentación en el proceso en fase de fusión.
6. El proceso de la reivindicación 1, donde el segundo flujo de alimentación se añade a un tanque de pasta o a una alimentación de pasta a un reactor de esterificación.
- 40 7. El proceso de la reivindicación 1, donde el primer flujo de alimentación se añade a una mezcla oligomérica tras la finalización de la esterificación, o después de que la mezcla oligomérica sale del último reactor de esterificación, y no más tarde de cuando un producto de fusión del poliéster en una zona de policondensación obtiene una viscosidad intrínseca V.lt. tal como se define en la descripción de 0,3 dl/g.

Figura 1

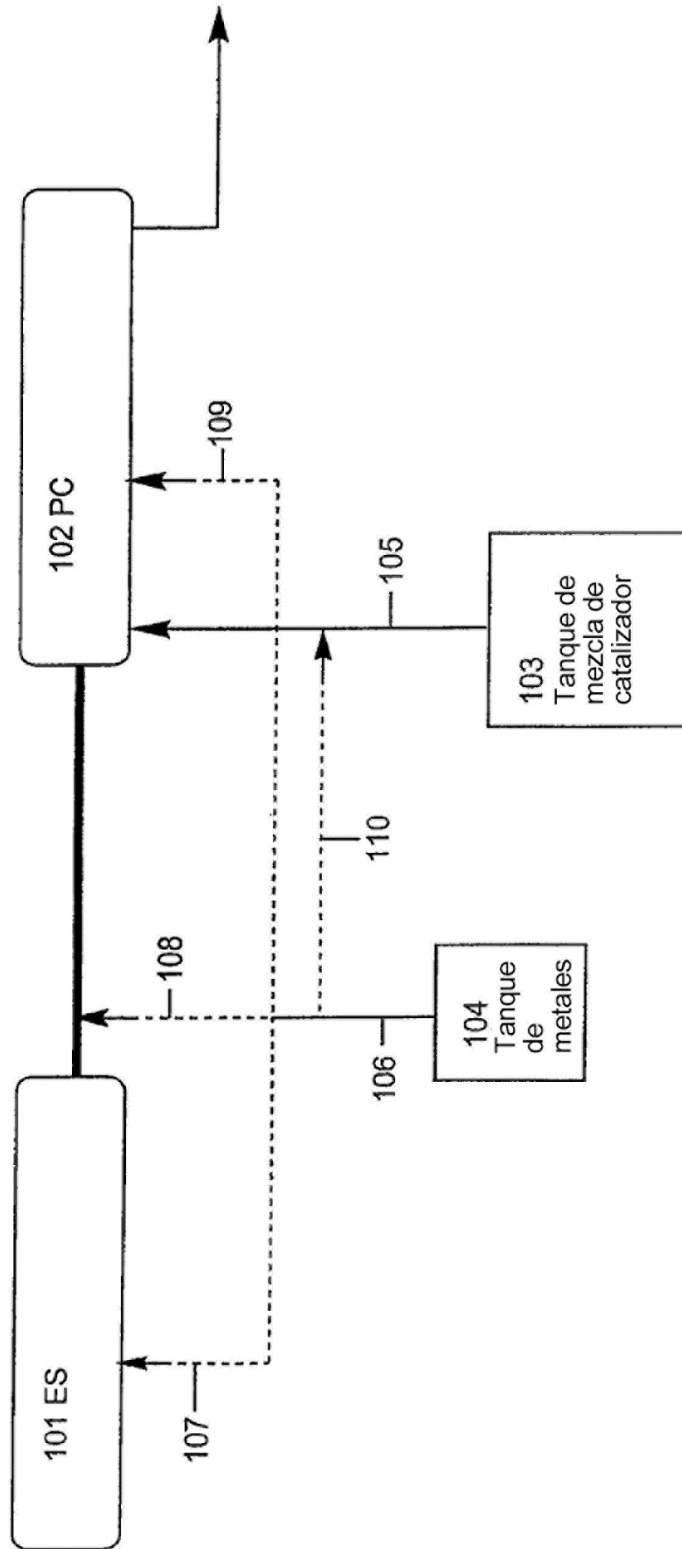


Figura 2

