

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 920**

51 Int. Cl.:

C08G 63/81

(2006.01)

C08G 63/78

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05724301 .6**

96 Fecha de presentación: **01.03.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1720929**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.11.2006**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA ELEBORACIÓN DE UN PRODUCTO DE POLIÉSTER A PARTIR DE ÓXIDO DE ALQUILENO Y ÁCIDO CARBOXÍLICO.**

30 Prioridad:
04.03.2004 US 793384

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.12.2011

73 Titular/es:
**Grupo Petrotemex, S.A. de C.V.
Ricardo Margain No. 444 Torre sur, Piso 16 Col.
Valle del Campestre
66265 San Pedro Garza Garcia, Nuevo Leon, MX**

72 Inventor/es:
**WHITE, Alan, Wayne;
EKART, Michael, Paul;
WINDES, Larry, Cates;
BONNER, Richard, Gilc/o Eastman Chemical Co.,
y
WONDERS, Alan, George**

74 Agente: **Polo Flores, Carlos**

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).

ES 2 369 920 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la elaboración de un producto de poliéster a partir de óxido de alquileo y ácido carboxílico

- 5 Esta invención se refiere a un procedimiento para la producción de tereftalato de polietileno (PET) a partir de óxido de etileno y ácido tereftálico (TPA). Más específicamente, este procedimiento se refiere a un procedimiento para la producción de PET mediante la reacción de ácido tereftálico y óxido de etileno en presencia de un catalizador y un disolvente con el fin de formar un producto de ácido tereftálico parcialmente esterificado. El producto de ácido tereftálico parcialmente esterificado se hace reaccionar adicionalmente con una cantidad mínima de etilenglicol para producir PET.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION:

- 15 Los poliésteres termoplásticos son polímeros de crecimiento gradual que resultan útiles cuando se sintetizan con pesos moleculares elevados. El primer paso de un procedimiento común para la producción de un poliéster o copoliéster, tales como tereftalato de polietileno, es una etapa de esterificación o intercambio de ésteres, en la que un diácido, por lo general ácido tereftálico, o un diéster, por lo general tereftalato de dimetilo, reacciona con un diol adecuado, por lo general etilenglicol, para dar lugar a un éster de bis(hidroxiálquilo) y algunos oligómeros. En esta etapa se desprende agua o alcohol que, por lo general, se eliminan por destilación fraccionada.
- 20 De conformidad con el objetivo de sintetizar tereftalato de polietileno y otros poliésteres, la bibliografía incluye una gran cantidad de patentes que se dedican a describir los procedimientos para la preparación de mezclas de ácido tereftálico/etilenglicol adecuadas como materiales de partida. En general, estas invenciones describen esquemas específicos de mezcla con un ácido tereftálico purificado sólido y con etilenglicol líquido como materiales de partida.
- 25 Además, existe una considerable cantidad de bibliografía dedicada a la producción de un ácido tereftálico purificado en forma de polvo que resulte adecuado para su uso en la producción de PET.

- En la presente invención, según se expone con mayor detalle en las reivindicaciones, se da a conocer un procedimiento para la producción de tereftalato de polietileno a partir de óxido de etileno y ácido tereftálico. Se hacen reaccionar ácido tereftálico y óxido de etileno para dar lugar a un producto de ácido tereftálico parcialmente esterificado. Posteriormente, el producto de ácido tereftálico parcialmente esterificado se hace reaccionar, por ejemplo, con etilenglicol en un procedimiento convencional de tereftalato de polietileno mediante el uso de un reactor tubular para sintetizar tereftalato de polietileno.
- 35 El uso de óxido de etileno puede constituir un procedimiento preferente con respecto al uso de etilenglicol. Además, puede ser necesario un menor aporte de calor durante la esterificación con óxido de etileno, en comparación con el uso de etilenglicol. El paso de policondensación se puede llevar a cabo en una o en varias etapas y se puede completar mediante la adición de etilenglicol, si fuese necesario, con el fin de aumentar la velocidad y controlar la proporción molar. Se pueden añadir catalizadores y aditivos adecuados antes o durante la policondensación. Los posibles catalizadores son compuestos derivados de Sb, Ge, Ti, Al, Sn y Zr o de sus combinaciones.
- 40

CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION

- Un objetivo de esta invención consiste en dar a conocer un procedimiento para la elaboración de un producto de ácido tereftálico parcialmente esterificado en el que se pone en contacto, en una zona de un reactor, ácido tereftálico y óxido de etileno en presencia de al menos un disolvente y al menos un catalizador básico.
- 45

- Otro objetivo de esta invención consiste en dar a conocer un procedimiento para la elaboración de tereftalato de polietileno en el que se pone en contacto, en una zona de un reactor, ácido tereftálico con óxido de etileno en presencia de un disolvente y un catalizador básico para dar lugar a un producto tereftálico parcialmente esterificado; y, a continuación, se hace reaccionar dicho producto de ácido tereftálico parcialmente esterificado con etilenglicol para sintetizar tereftalato de polietileno.
- 50

- En una realización de esta invención, según se define en la reivindicación 1, se da a conocer un procedimiento para la elaboración de un producto de ácido tereftálico parcialmente esterificado. El procedimiento consiste en poner en contacto, en una zona de un reactor, ácido tereftálico con óxido de etileno en presencia de tolueno y trietilamina con el fin de sintetizar dicho producto de ácido tereftálico parcialmente esterificado; en el que dicho óxido de etileno está presente en una proporción molar comprendida entre 0,5:1 y menos de 1:1 de óxido de etileno a ácido tereftálico; en el que dicho reactor se opera a una temperatura comprendida entre aproximadamente 180 °C y aproximadamente
- 55

280 °C.

En otra realización de esta invención, se da a conocer un procedimiento para la elaboración de un producto de ácido tereftálico parcialmente esterificado. El procedimiento consiste en poner en contacto, en una zona de un reactor, ácido tereftálico con óxido de etileno en presencia de tolueno y trietilamina con el fin de sintetizar dicho producto de ácido tereftálico parcialmente esterificado; en el que dicho óxido de etileno está presente en una proporción molar comprendida entre 0,8:1 y menos de 1:1 de óxido de etileno a ácido tereftálico; en el que dicha zona del reactor comprende al menos un reactor que se opera a una presión tal que una parte sustancial del óxido de etileno se encuentre en fase líquida; y en el que dicho reactor se opera a una temperatura comprendida entre aproximadamente 180 °C y aproximadamente 280 °C.

Estos objetivos, así como otros objetivos, resultarán más evidentes para los expertos en la materia técnica después de leer esta memoria descriptiva.

15 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

El ácido tereftálico, el óxido de etileno, el tolueno y la trietilamina se pueden cargar en la zona del reactor por separado o mezclados en cualquier combinación. Preferentemente, el catalizador básico y el óxido de etileno se añaden en presencia del ácido carboxílico. En cuanto a la zona del reactor, no existen limitaciones especiales en términos de su construcción. Sin embargo, la zona del reactor debe presentar una disposición que permita el contacto entre el óxido de etileno, el ácido tereftálico, el tolueno y la trietilamina en las condiciones del procedimiento indicadas. En términos generales, la zona del reactor comprende al menos un reactor. La zona del reactor consta de un reactor de flujo pistón, en el que la temperatura final se encuentra comprendida entre 180 °C y 280 °C con el fin de obtener altas velocidades de reacción y una conversión casi total del óxido de etileno. Los productos secundarios, como el dietilenglicol (DEG), se pueden controlar mediante la adición de pequeñas cantidades de agua, y se puede utilizar el agua para garantizar la reacción completa del óxido de etileno.

En términos generales, la reacción se lleva a cabo a una presión comprendida entre aproximadamente 689 kPa (100 psi) y aproximadamente 10,3 MPa (1500 psi). Preferentemente, la reacción se lleva a cabo a una presión comprendida entre aproximadamente 2,07 MPa (300 psi) y aproximadamente 10,3 MPa (1500 psi). Lo más preferentemente, la reacción se lleva a cabo a una presión comprendida entre aproximadamente 3,45 MPa (500 psi) y aproximadamente 8,27 MPa (1200 psi). En una realización preferente de esta invención, la zona del reactor comprende al menos un reactor que se opera a una presión tal que una parte sustancial del óxido de alquileno se encuentra en fase líquida. Una parte sustancial se define como el 90% en peso.

La trietilamina está presente en una concentración comprendida entre el 1 y el 5 por ciento en peso. Lo más preferentemente, la trietilamina está presente en una concentración comprendida entre el 1 y el 3 por ciento en peso. En esta realización, el producto de ácido carboxílico parcialmente esterificado se conoce como un producto de ácido tereftálico parcialmente esterificado. La conversión del ácido tereftálico a un producto parcialmente de ácido tereftálico se define como el porcentaje de conversión de los grupos ácido del ácido tereftálico en grupos éster. Normalmente, la conversión se encuentra entre aproximadamente el 8% y aproximadamente el 60%. Preferentemente, la conversión se encuentra entre aproximadamente el 30% y aproximadamente el 50%. Lo más preferentemente, la conversión se encuentra entre aproximadamente el 40% y aproximadamente el 50%.

El producto de ácido carboxílico parcialmente esterificado se puede utilizar posteriormente para sintetizar un producto de poliéster. Esto se puede lograr mediante la transferencia del producto de ácido carboxílico parcialmente esterificado a un procedimiento de tipo poliéster convencional, en el que se puede continuar con la esterificación y la oligomerización. Según se emplea en el presente documento, un procedimiento o aparato «convencional» con respecto a la elaboración de poliéster se refiere a un procedimiento o reactor no tubular, entre los que se incluyen, entre otros, un procedimiento o aparato de reactor continuo de tanque agitado (CSTR), o un procedimiento o aparato de destilación reactiva, separador o columna de rectificación, o un procedimiento o aparato de tanque con piezas internas, tornillo o amasadora. El producto de ácido carboxílico parcialmente esterificado también se puede dirigir hacia un procedimiento no convencional de reactor tubular, tal como se describe en la solicitud de patente de EE. UU. con número 10/013,318, presentada el 7 de diciembre de 2001, con el número de publicación 20020137877.

El producto de éster de tipo poliéster comprende al menos un poliéster. Entre los ejemplos de poliésteres se incluyen, entre otros, homopolímero y copolímeros de tereftalato de polietileno (PET); homopolímero y copolímeros de naftalato de polietileno; homopolímero y copolímeros de isoftalato de polietileno; homopolímero y copolímeros de succinato de polietileno; homopolímero y copolímeros de adipato de polietileno, y homopolíésteres y copoliésteres.

que suelen ser derivados de 1,2-propanodiol y 1,2-butanodiol, y mezclas de los mismos.

En otra realización de esta invención, se da a conocer un procedimiento para la elaboración de un producto de ácido tereftálico parcialmente esterificado, según se expone en la reivindicación 5.

5

El paso (a) de este procedimiento de la reivindicación 6 ha sido descrito previamente en esta memoria descriptiva.

El paso (b) se puede lograr mediante la transferencia del producto de ácido tereftálico parcialmente esterificado a un procedimiento de tipo PET convencional, en el que se puede continuar con la esterificación y la oligomerización.

10 Según se emplea en el presente documento, un procedimiento o aparato «convencional» con respecto a la elaboración de poliéster se refiere a un procedimiento o reactor no tubular, entre los que se incluyen, entre otros, un procedimiento o aparato de reactor continuo de tanque agitado (CSTR), o un procedimiento o aparato de destilación reactiva, separador o columna de rectificación, o un procedimiento o aparato de tanque con piezas internas, tornillo o amasadora.

15

Los dioles adecuados para la producción de copoliésteres comprenden dioles cicloalifáticos, que preferentemente tienen entre 6 y 20 átomos de carbono, o dioles alifáticos, que preferentemente tienen entre 3 y 20 átomos de carbono. Entre los ejemplos de dioles se incluyen, entre otros, etilenglicol (EG), dietilenglicol, trietilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, pentano-1,5 -diol, hexano-1,6-diol, neopentilglicol, 3-metilpentanodiol-(2,4), 2-metilpentanodiol-(1,4), 2,2,4-trimetilpentanodiol-(1,3), 2-etilhexanodiol-(1,3), 2,2-dietilpropanodiol-(1,3), hexanodiol-(1,3), 1,4-di-(hidroxietoxi)-benceno, 2,2 -bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano, 2,2,4,4-tetrametilciclobutanodiol, 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)-propano, 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano, isosorburo, hidroquinona, BDS-(2,2-(sulfonilbis)4-,1-fenilenoxi))bis(etanol), y similares, y mezclas de los mismos. Los poliésteres se pueden preparar a partir de uno o más de los tipos de dioles citados anteriormente. En el procedimiento se pueden incluir diácidos, con la excepción del ácido tereftálico, tales como, entre otros, ácido isoftálico, ácido ftálico (o anhídrido), ácidos 2,6- o 2,7-naftalendicarboxílico, ácido bifenildicarboxílico y ácido estilbendicarboxílico. Estos ácidos se pueden añadir en cualquier momento durante el procedimiento. También se pueden incluir en el procedimiento concentraciones bajas de otros aditivos, tales como absorbentes ultravioletas, colorantes, agentes de recalentamiento, agentes antiadherentes/antibloqueo, agentes de ramificación, coadyuvantes de procesamiento, antioxidantes, captadores de oxígeno y acetaldehído, cargas, y similares. Los agentes de ramificación son compuestos que contienen más de dos ácidos carboxílicos, más de dos funciones alcohol o una combinación de grupos alcohol y carboxílicos que asciende a más de dos. Algunos ejemplos de los procedimientos de PET se describen en las patentes de EE. UU. n.º 4,110,316, 4,235,844 y 4,230,818.

35 En una realización alternativa de esta invención, el producto de ácido tereftálico parcialmente esterificado se transfiere a un reactor tubular en el que se puede continuar con la esterificación y la oligomerización. El procedimiento del reactor tubular se describe en la solicitud de patente de EE. UU. n.º 10/013,318, presentada el 7 de diciembre de 2001, con el número de publicación 20020137877.

40 El paso (b) se puede llevar a cabo en una o más etapas y se puede completar con la adición de etilenglicol. Asimismo, se pueden añadir catalizadores y aditivos adecuados antes o durante la policondensación. Los catalizadores típicos son compuestos que contienen antimonio (III) o titanio (IV). El etilenglicol que no ha reaccionado para formar el producto de poliéster se puede recircular a una parte anterior del procedimiento.

45 EJEMPLOS

Esta invención se puede ilustrar con mayor profundidad por medio de los siguientes ejemplos de las realizaciones preferentes de la misma, si bien debe entenderse que estos ejemplos se incluyen a efectos meramente ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de la invención, a menos que se indique específicamente lo contrario.

50

Ejemplo 1: (ejemplo de referencia) Uso de un catalizador básico diferente:

Se añadió tolueno (400 g), ácido tereftálico (40 g) y un catalizador básico a un autoclave de Hastelloy de un litro de capacidad. El autoclave se purgó y se presurizó hasta 689 kPa (100 psi) con nitrógeno. El autoclave se calentó a 260 °C y la presión se ajustó a 10,3 MPa (500 psi) con nitrógeno. Se añadió el óxido de etileno (11,5 g) de una sola vez al autoclave desde otro recipiente a presión que se encontraba a una presión de 4,83 MPa (700 psi) con nitrógeno. La temperatura de la reacción se mantuvo a 260 °C durante 30 minutos para sintetizar el producto de ácido tereftálico parcialmente esterificado. A continuación, el producto de TPA parcialmente esterificado se enfrió hasta temperatura ambiente. El producto parcialmente esterificado resultante se filtró y se pesó el TPA sólido

esterificado. En la tabla 1 se indican las conversiones para cada uno de los ejemplos, que se midieron mediante RMN ¹H. Una conversión del 50% de ácido tereftálico significaría aproximadamente un rendimiento del 100% sobre la base del óxido de etileno.

5

TABLA 1

	N.º de ejemplo	Catalizador básico	Peso de catalizador	Rendimiento de TPA sólido esterificado	% de conversión	b*	% molar de DEG
10	1,1	Trietilamina	1,2 g	38,5 g	18,0	2,18	2,6
	1,2	Trifenilamina	2,9 g	39,4 g	1,4	1,18	0,0
	1,3	Trietanolamina	1,8 g	38,9 g	17,5	11,2 7	10,8
15	1,4	Diisopropiletilamina	1,5 g	37,3 g	2,3	1,77	8,4
	1,5	Trimetilamina	0,7 g	41,8 g	39,2	14,0 5	7,0
20	1,6	Bencilamina	1,2 g	41,2 g	12,4	8,58	9,7
	1,7	Diisopropilamina	1,2 g	35,8 g	5,2	2,27	3,5
	1,8	Hidróxido de benciltrimetilamonio	2,0 g	40,8 g	38,1	6,32	6,9
25	1,9	Hidróxido de benciltrimetilamonio	1,0 g	40,4 g	18,6	2,26	3,9
	1,10	Hidróxido de benciltrimetilamonio	0,2 g	40,4 g	2,4	2,26	7,1
30	1,11	Tributilamina	2,2 g	41,1 g	10,1	N/D	1,5
	1,12	Dimetildodecilamina	3,2 g	35,8	24,3	5,6	5,2

La elección del catalizador básico tiene un efecto significativo sobre la conversión del TPA. El mejor catalizador para este procedimiento sería el que ofreciese la mejor conversión, al tiempo que proporcionase un producto con bajo contenido de DEG y bajo b*. El parámetro b* es uno de los tres atributos de color medidos en un instrumento espectroscópico basado en la reflectancia. Por lo general, se utiliza un instrumento Hunter Ultrascan XE como dispositivo de medición. Las lecturas positivas indican el grado de coloración amarilla (o absorción de la luz azul), mientras que valores negativos indican el grado de coloración azul.

En general, las aminas terciarias (trietilamina, trifenilamina, trietanolamina, diisopropiletilamina, trimetilamina, tributilamina y dimetildodecilamina) de los ejemplos anteriores, en estas condiciones, brindarán los mejores resultados. Sin embargo, dentro de estas, existen claras diferencias. La trimetilamina, la amina con menores impedimentos estéricos, ofrece la conversión más alta, pero también imparte mucha coloración y DEG. La diisopropiletilamina, la amina con mayores impedimentos estéricos en el grupo, brinda una conversión muy baja y alto contenido de DEG. La trietanolamina, una amina que contiene hidroxilo, también imparte mucha coloración y DEG. La base más débil de este grupo, la trifenilamina, prácticamente no logra conversión. Las aminas terciarias alifáticas trietilamina, tributilamina y dimetildodecilamina, que presentan impedimentos estéricos moderados, alcanzaron los mejores resultados, siendo la trietilamina el mejor catalizador en términos globales en estas condiciones. La amina primaria sin impedimentos estéricos, bencilamina, ofreció una conversión razonable, si bien dio lugar a un DEG muy alto, mientras que la amina secundaria con impedimentos estéricos, diisopropilamina, logró una mala conversión. La base de hidróxido de amonio terciario, hidróxido de benciltrimetilamonio, logró buena conversión, pero un DEG relativamente alto. Parece que el catalizador satisfactorio en este caso tiene que tener un nivel moderado de impedimentos estéricos y ser bastante básico para proporcionar las propiedades deseadas de alta conversión, bajo DEG y bajo b*.

55

Ejemplo 2: Oligómero de PET preparado y convertido en polímero

Se añadió ácido tereftálico (60 g), tolueno (600 g) y trietilamina (1,8 g) a un autoclave de Hastelloy de un litro de capacidad. El autoclave se purgó y se presurizó hasta 3,45 kPa (500 psi) con nitrógeno. El autoclave se calentó a

200°C y la presión se ajustó a 10,3 MPa (1500 psi) con nitrógeno. Se añadió el óxido de etileno (15,7 g) de una sola vez al autoclave desde otro recipiente a presión que se encontraba a una presión de 11,7 MPa (1700 psi) con nitrógeno. La temperatura de la reacción se mantuvo a 200 °C durante 30 minutos y se enfrió hasta temperatura ambiente. Se recuperó un TPA esterificado sólido por filtración. En la tabla 2 se muestra el rendimiento, la conversión, el b* y el % molar de DEG de la formación del oligómero.

TABLA 2

N.º de ejemplo	Rendimiento de TPA sólido esterificado	% de conversión	% de rendimiento de oligómero esterificado	b*	% molar de DEG
2,1	64,5 g	48,4	96,8	4,70	0,8
2,2	68,1 g	48,3	96,6	5,68	0,8
2,3	63,8 g	46,2	92,4	4,18	0,7
2,4	57,7 g	42,8	85,6	2,16	0,6

Se combinaron 31,9 gramos del oligómero esterificado del ejemplo 2.3 con un catalizador de tetraisopropóxido de titanio (35 ppm en el polímero final) en 3 g de EG. La mezcla se calentó mediante la siguiente secuencia:

TABLA 3

Fase	Tiempo (min)	Temp (°C)	Vacío (mm)
1	0,1	225	760
2	5	225	760
3	2	225	760
4	60	225	760
5	20	265	760
6	10	285	760
7	1	285	200
8	2	285	0,8
9	75	285	0,8

Se completó un segundo ejemplo en el que se utilizó Sb como catalizador, siguiendo las mismas etapas, según se muestra en la tabla 3. Se disolvió óxido de antimonio en EG (3 g) y se añadió al oligómero. Se calculó que la concentración de antimonio en el polímero fue de 250 ppm. Se sintetizó tereftalato de polietileno con las propiedades que se resumen en la tabla 4.

TABLA 4

N.º de ejemplo	Viscosidad intrínseca	b*
2.5 (catalizador de titanio)	0,835	10,7
2.6 (catalizador de Sb)	0,639	8,55

Claramente, es posible preparar un PET con una alta viscosidad intrínseca (VI) a partir del producto TPA parcialmente esterificado sintetizado con óxido de etileno.

Ejemplo 3: Uso de diferentes temperaturas, presiones y cantidades de Et3N:

Se añadió tolueno (400 g), ácido tereftálico (40 g) y trietilamina a un autoclave de Hastelloy de un litro de capacidad. El autoclave se purgó y se presurizó con nitrógeno. El autoclave se calentó hasta la temperatura especificada y la presión se incrementó hasta el nivel deseado. Se añadió el óxido de etileno (11,5 g) de una sola vez al autoclave desde otro recipiente a presión. La temperatura de reacción se mantuvo durante 30 minutos y, a continuación, el

autoclave se enfrió hasta temperatura ambiente. El producto de TPA parcialmente esterificado resultante se filtró y se pesó el sólido esterificado. En la tabla siguiente se indican las conversiones correspondientes a cada uno de los ejemplos.

5

TABLA 5

	N.º de ejemplo	Temp. en °C	Presión** (psi)	%p de trietilamina	TPA sólido esterificado	% de conversión	% molar de DEG en oligómero	b*
10	3,1	260	500	1,0	39,5	19,1	2,4	2,77
	3,2	200	1500	1,0	44,4	30,1	0,6	4,24
	3,3	230	1000	2,0	43,8	28,9	0,6	0,92
15	3,4	200	500	3,0	42,0	47,0	0,9	6,64
	3,5	200	1000	2,0	43,7	39,2	0,5	3,27
	3,6	250	1000	2,0	40,6	18,3	1,7	2,38
	3,7	230	1000	2,0	44,0	33,1	1,0	6,97
20	3,8	230	1000	2,0	44,1	32,6	0,7	1,73
	3,9	260	1500	1,0	40,5	17,3	2,8	2,67
	3,10	260	500	3,0	38,5	18,0	2,9	2,18
	3,11	200	500	1,0	45,2	34,1	0,6	0,85
25	3,12	230	1000	2,0	41,2	27,2	0,8	1,21
	3,13	200	1500	3,0	45,8	54,4	0,9	6,40
	3,14*	175	1000	2,0	43,1	28,2	1,0	4,19
	3,15	260	1500	3,0	38,0	29,6	3,8	5,63
30	3,16*	175	1500	3,0	48,5	49,6	1,3	2,16
	3,17*	150	1000	2,0	42,3	20,4	0,7	1,43
	3,18	260	1500	3,0	39,3	24,1	2,9	2,95
*ejemplos comparativos								
35	** Las presiones de 500, 1000 y 1500 psi corresponden presiones de 3,45, 6,89 y 10,3 MPa, respectivamente.							

Se obtuvieron buenas conversiones de TPA esterificado en todo este intervalo de 150 °C a 260 °C, de 1% a 3% en peso de trietilamina, y de 3,45 a 10,3 MPa (500-1500 psi). La conversión más alta con este experimento se obtuvo en el intervalo comprendido entre 175 °C y 200 °C. A mayores concentraciones de trietilamina, el porcentaje de conversión es relativamente insensible a la presión. Las temperaturas más deseables desde el punto de vista de continuar con la síntesis del polímero a partir del oligómero se encuentran en el intervalo comprendido entre 250 °C y 280 °C, puesto que es el intervalo común de la primera parte del proceso de producción de PET.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la elaboración de un producto de ácido tereftálico parcialmente esterificado, en el que dicho procedimiento consiste en poner en contacto, en una zona de un reactor, ácido tereftálico con óxido de etileno en presencia de tolueno como disolvente y entre el 0,5% y el 5% de trietilamina, sobre la base del peso del ácido tereftálico como catalizador, con el fin de sintetizar dicho producto de ácido tereftálico parcialmente esterificado, en el que dicho óxido de etileno está presente en una proporción molar comprendida entre 0,5:1 y menos de 1:1 de óxido de etileno a ácido tereftálico; en el que dicho reactor se opera a una temperatura comprendida entre 180 °C y 280 °C.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho óxido de etileno está presente en una proporción molar comprendida entre 0,8:1 y menos de 1:1 de óxido de etileno a ácido tereftálico.
3. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que dicha zona del reactor comprende al menos un reactor que se opera a una presión tal que una parte sustancial del óxido de etileno se encuentre en fase líquida.
4. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho producto de ácido carboxílico parcialmente esterificado se utiliza posteriormente para sintetizar un producto de poliéster.
5. Un procedimiento para la producción de tereftalato de polietileno, comprendiendo dicho procedimiento:
(a) un procedimiento para la elaboración de un producto de ácido tereftálico parcialmente esterificado según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 4, y
(b) hacer reaccionar posteriormente dicho producto de ácido tereftálico parcialmente esterificado con un diol para sintetizar tereftalato de polietileno.
6. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que dicha reacción tiene lugar en un reactor tubular.
7. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que dicho diol se selecciona entre el grupo compuesto por etilenglicol (EG), dietilenglicol, trietilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, pentano-1,5 -diol, hexano-1,6-diol, neopentilglicol, 3-metilpentanodiol-(2,4), 2-metilpentanodiol-(1,4), 2,2,4-trimetilpentanodiol-(1,3), 2-etilhexanodiol-(1,3), 2,2-dietilpropanodiol-(1,3), hexanodiol-(1,3), 1,4-di-(hidroxietoxi)-benceno, 2,2 -bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano, 2,2,4,4-tetrametilciclobutanodiol, 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)-propano, 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano, isosorburo, hidroquinona, BDS-(2,2-(sulfonilbis)4,1-fenilenoxi))bis(etanol), y mezclas de los mismos.
8. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que dicho diol comprende etilenglicol (EG).