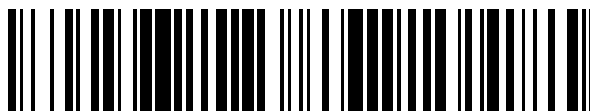


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 338**

51 Int. Cl.:
C08G 63/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07803364 .4**
- 96 Fecha de presentación: **10.09.2007**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **2064262**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.06.2009**

54 Título: **Procedimiento para producir poliéster con catalizadores de complejo de metal-ácido fosfónico**

30 Prioridad:
19.09.2006 US 845723 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.04.2012

73 Titular/es:
**BASF SE
67056 LUDWIGSHAFEN, DE**

72 Inventor/es:
**ANDREWS, Stephen Mark;
WANG, Jianzhao;
THOMPSON, Thomas Friend;
THANKI, Paragkumar Nathalal;
RANE, Deepak M.;
SAHASRABUDHE, Suhas Dattatraya;
GHOGALE, Preetam;
ODORISIO, Paul Angelo y
WU, Si**

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

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 2 378 338 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir poliéster con catalizadores de complejo de metal-ácido fosfónico.

La invención se refiere a un método para la preparación de poliésteres, en particular poli(tereftalato de etileno), método que comprende emplear ciertos catalizadores de complejo de metal-ácido fosfónico.

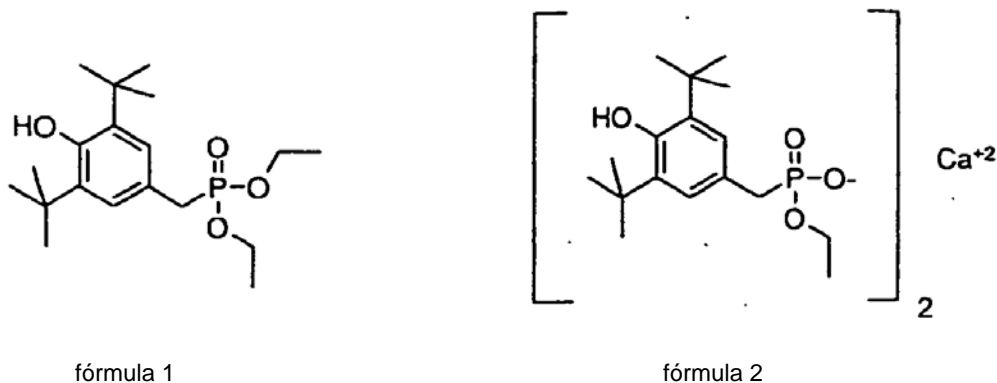
5 Los poliésteres, tal como poli(tereftalato de etileno) (PET) se preparan industrialmente en un procedimiento de dos etapas. La primera etapa en la preparación de PET implica la esterificación directa de ácido tereftálico con etilenglicol, o alternativamente la transesterificación de un tereftalato de dialquilo C₁-C₄ con etilenglicol para formar un precondensado de bajo peso molecular. En una segunda etapa, el precondensado se somete a policondensación para formar poli(tereftalato de etileno) de alto peso molecular. Ambas etapas emplean normalmente aceleración catalítica.

Dependiendo del uso final del poliéster, se emplea una polimerización en estado sólido (SSP) adicional para alcanzar la viscosidad deseada.

15 Se han propuesto numerosos compuestos como catalizadores de esterificación, transesterificación o policondensación. La elección del catalizador afecta al color, la resistencia y las propiedades de procesamiento del producto final. La elección del catalizador afecta, por ejemplo, a la cantidad de generación de aldehído. La selección del catalizador controla también la selectividad de la reacción y proporciona productos finales con un contenido reducido de impurezas no deseadas tales como dietilenglicol, oligómeros cíclicos y grupos terminales ácido carboxílico.

20 El documento US-A-2003/083191 tiene como objetivo catalizadores de polimerización de poliéster que son una combinación de aluminio o un compuesto de aluminio y un compuesto de sal metálica de fósforo. Los compuestos de aluminio son, por ejemplo, carboxilatos, sales ácidas inorgánicas, alcóxidos de aluminio, compuestos de quelato de aluminio o compuestos de organoaluminio.

25 El documento US-A-2004/058805 tiene como objetivo catalizadores de polimerización de poliéster que comprenden al menos un elemento seleccionado de aluminio y compuestos de aluminio como primer componente que contiene metal en presencia de al menos un compuesto de fósforo seleccionado de fórmula 1 y 2.



Las patentes estadounidenses n.ºs 3.310.575 y 3.824.192 dan a conocer los (O-alquil)-3,5-di-t-butyl-4-hidroxibencilfosfonatos metálicos. Los fosfonatos metálicos se enseñan como estabilizadores poliméricos.

30 La patente estadounidense n.º 6.383.970 enseña catalizadores ácidos sólidos.

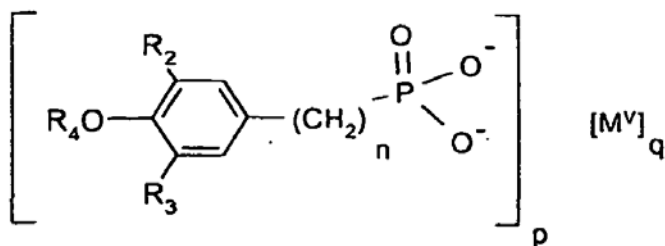
Aún están buscándose catalizadores adecuados para la preparación de poliésteres, en particular poli(tereftalato de etileno). Dichos catalizadores se emplean en la primera o segunda etapa de preparación, o en ambas etapas.

Se da a conocer un método para la preparación de un poliéster, método que comprende

35 en una primera etapa, hacer reaccionar un ácido dicarboxílico o un diéster dicarboxílico C₁-C₄ con un diol a una temperatura de desde 150 hasta 300°C para efectuar la esterificación o transesterificación para preparar un precondensado y

en una segunda etapa, hacer reaccionar el precondensado a una temperatura de desde 250 hasta 300°C y una presión de desde 1,333 kPa hasta 0,01333 kPa (de 10 a 0,1 Torr) para efectuar la policondensación para preparar un poliéster de alto peso molecular,

40 en el que se emplea un compuesto de complejo de metal-ácido fosfónico de fórmula



en la primera etapa, en la segunda etapa o tanto en la primera como en la segunda etapa como catalizador de reacción; y en la que

n es 0, 1, 2, 3, 4, 5 ó 6;

5 p es un número entero de desde 1 hasta 30 siendo $p = (v \cdot q)/2$;

M es un metal seleccionado del grupo que consiste en Li, Na, K, Cs, Be, Ca, Mg, Sr, Ba, Al, Sb, Cd, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn;

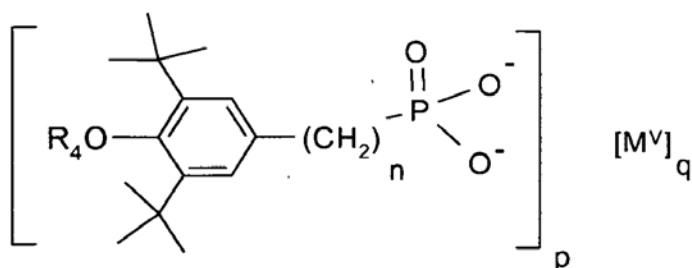
v es la valencia del metal M y es 1, 2 ó 3;

q es un número entero de desde 1 hasta 20 siendo $q = 2p/v$; y

10 R₂ y R₃ son independientemente hidrógeno, hidroxilo, halógeno, alcoxilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 8 átomos de carbono, alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 8 átomos de carbono o amino; y

R₄ es hidrógeno o alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 8 átomos de carbono.

El compuesto de complejo de metal-ácido fosfónico es, por ejemplo, de fórmula



15 en la que

n es 0, 1, 2, 3, 4, 5 ó 6;

p es un número entero de desde 1 hasta 30 siendo $p = (v \cdot q)/2$;

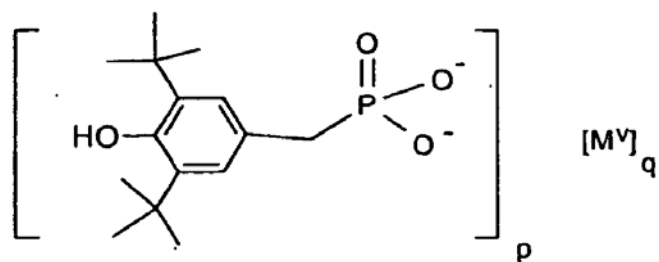
M es un metal seleccionado del grupo que consiste en Li, Na, K, Cs, Be, Ca, Mg, Sr, Ba, Al, Sb, Cd, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn;

20 v es la valencia del metal M y es 1, 2 ó 3;

q es un número entero de desde 1 hasta 20 siendo $q = 2p/v$; y

R₄ es hidrógeno o alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 8 átomos de carbono.

El compuesto de complejo de metal-ácido fosfónico es, por ejemplo, de fórmula



en la que

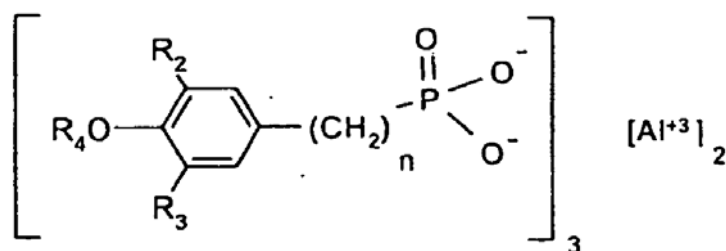
p es un número entero de desde 1 hasta 30 siendo $p = (v \cdot q)/2$;

5 M es un metal seleccionado del grupo que consiste en Li, Na, K, Cs, Be, Ca, Mg, Sr, Ba, Al, Sb, Cd, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn;

v es la valencia del metal M y es 1, 2 ó 3; y

q es un número entero de desde 1 hasta 20 donde $q = 2p/v$.

El compuesto de complejo de metal-ácido fosfónico es, por ejemplo, de fórmula



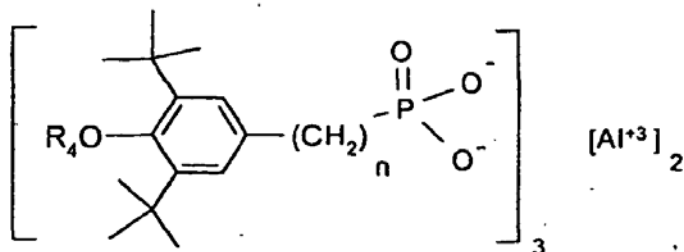
10 en la que

n es 0, 1, 2, 3, 4, 5 ó 6;

R₂ y R₃ son independientemente hidrógeno, hidroxilo, halógeno, alcoxilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 8 átomos de carbono, alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 8 átomos de carbono o amino; y

R₄ es hidrógeno o alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 8 átomos de carbono.

15 El compuesto de complejo de metal-ácido fosfónico es, por ejemplo, de fórmula

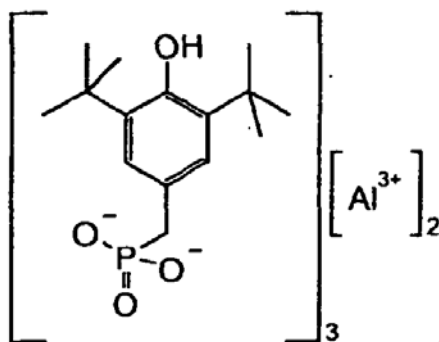


en la que

n es 0, 1, 2, 3, 4, 5 ó 6; y

R₄ es hidrógeno o alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 8 átomos de carbono.

20 El compuesto de complejo de aluminio-ácido fosfónico es en particular el compuesto



El catalizador de aluminio se prepara, por ejemplo, tal como se da a conocer en la patente estadounidense n.º 3.310.575.

5 Alquilo con hasta 8 átomos de carbono es un radical ramificado o no ramificado, por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, 2-etilbutilo, n-pentilo, isopentilo, 1-metilpentilo, 1,3-dimetilbutilo, n-hexilo, 1-metilhexilo, n-heptilo, isoheptilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-metilheptilo, 3-metilheptilo, n-octilo o 2-etilhexilo.

10 El ácido dicarboxílico se selecciona del grupo que consiste en ácidos dicarboxílicos aromáticos con de 8 a 14 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos con de 4 a 12 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos con de 8 a 12 átomos de carbono, y mezclas de los mismos.

Los diésteres dicarboxílicos C₁-C₄ son diésteres dialquílicos de los ácidos dicarboxílicos mencionados anteriormente. Los diésteres son por ejemplo ésteres dimetilicos.

15 Tales diácidos son preferiblemente ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido o-ftálico, ácido naftalenodicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico y mezclas de los mismos.

Los ácidos y ésteres especialmente preferidos son ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo, ácido isoftálico y ácido 2,6-naftalenodicarboxílico.

Los dioles o glicoles se derivan de la fórmula genérica HO-R-OH en la que R es un resto alifático, cicloalifático o aromático de 2 a 18 átomos de carbono.

20 Tales dioles o glicoles son preferiblemente etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propano-1,3-diol, propano-1,2-diol, butano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 3-metilpentano-2,4-diol, 2-metilpentano-1,4-diol, 2,2-dietilpropano-1,3-diol, 1,4-di-(hidroxietoxi)benceno, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametilciclobutano, 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)propano, 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)etano y mezclas de los mismos.

25 Lo más preferiblemente, el diol es etilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol o butano-1,4-diol.

El poliéster es preferiblemente poli(tereftalato de etileno) PET o poli(2,6-naftaleno-2,6-dicarboxilato de etileno) o poli(tereftalato de 1,4-butileno); lo más preferiblemente poli(tereftalato de etileno).

30 oliésteres se preparan mediante métodos bien conocidos en la técnica. Tales métodos se dan a conocer, por ejemplo, en los documentos US-A-2003/083191 y 2004/058805 y en los documentos U.S. 5.744.571, U.S. 6.013.756 y U.S. 5.453.479.

35 La primera etapa de esterificación o transesterificación se realiza mezclando entre sí uno o más ácidos dicarboxílicos o diésteres dicarboxílicos con uno o más dioles a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 150 a aproximadamente 300°C, por ejemplo desde aproximadamente 200 hasta aproximadamente 300°C, desde aproximadamente 260 hasta aproximadamente 300°C, y a presiones de desde la atmosférica hasta aproximadamente 0,2 mm Hg. El producto es un precondensado de bajo peso molecular.

40 En la segunda etapa, la policondensación se efectúa aumentando la temperatura y reduciendo la presión mientras se elimina el exceso de diol. La temperatura es, por ejemplo, de desde aproximadamente 250 hasta aproximadamente 300°C, por ejemplo desde aproximadamente 275 hasta aproximadamente 300°C. La presión se reduce desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 0,1 Torr, o desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 0,5 Torr.

Una o ambas de las etapas se realizan ventajosamente en presencia de un catalizador de complejo de metal-ácido fosfónico. El presente catalizador se emplea a un nivel de desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 1500

ppm en peso, basándose en el peso total de ácido dicarboxílico o diéster dicarboxílico y diol. Por ejemplo, el presente catalizador se emplea desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 1000 ppm o desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 500 ppm, basándose en el peso total de ácido dicarboxílico o diéster dicarboxílico y diol. Por ejemplo, el presente catalizador se emplea desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 250 ppm en peso, por ejemplo desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 300 ppm en peso, basándose en el peso de diácido o diéster más diol.

El catalizador de complejo de metal-ácido fosfónico también está presente ventajosamente para una polimerización en estado sólido adicional. Los presentes catalizadores proporcionan excelentes resultados durante una etapa opcional de polimerización en estado sólido.

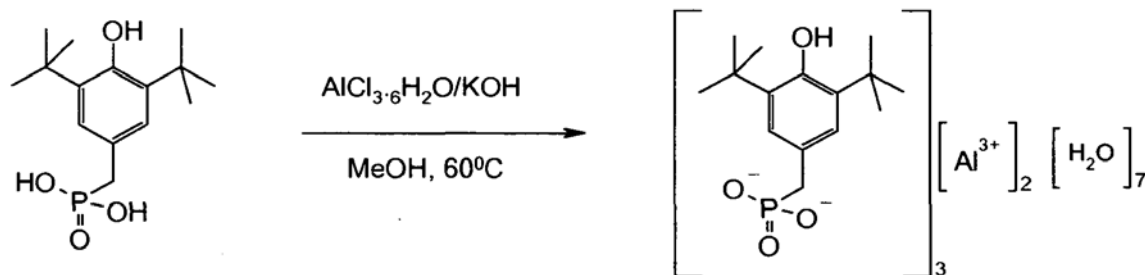
10 La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario.

Procedimientos analíticos

15 Viscosidad intrínseca (V.I.): Se disuelve 1 g de polímero en 100 g de una mezcla 3:2 de fenol y tetracloroetano. La viscosidad de esta disolución se mide a 35°C usando un viscosímetro relativo Viscotek Y501C y vuelve a calcularse para dar la viscosidad intrínseca.

Color de los gránulos de PET – El valor L* medido en gránulos de PET usando un espectrofotómetro DCI según la norma ASTM D1925, con D65 10° m. especular incluido.

Catalizador de complejo de aluminio-ácido fosfónico presente

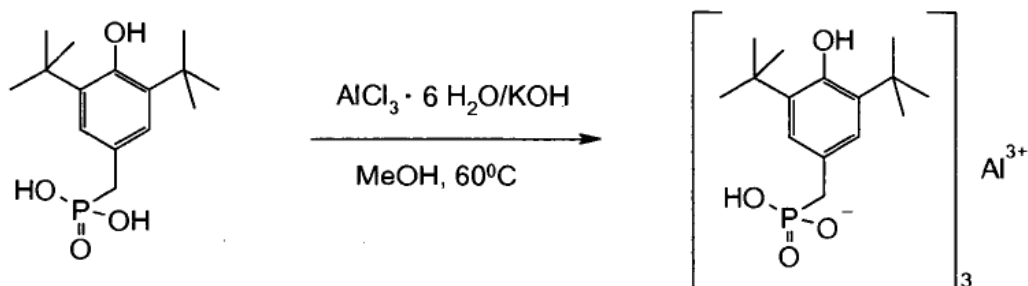


20 Se añaden 30,0 g (0,1 mol) de ácido (3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)fosfónico a una disolución que contiene 14,0 g (0,25 mol) de KOH disuelto en 300 ml de metanol. Se agita la mezcla de reacción a temperatura ambiente bajo atmósfera de N₂ durante 1 hora. Entonces se añade esta mezcla de reacción, gota a gota, a otra disolución que contiene 24,1 g (0,1 mol) de AlCl₃·6H₂O disuelto en 250 ml de metanol. Tras finalizar la adición, se calienta la mezcla de reacción a 60°C bajo atmósfera de nitrógeno durante 3 horas. Entonces se enfría la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se filtra el sólido. Se concentra el filtrado para dar un sólido que se lleva a ebullición con 300 ml de agua destilada durante 2 horas. Se filtra el sólido y seca en un horno a ~70°C hasta obtener un peso constante. Se obtienen 31 g de producto.

25

Teórico	% de C 50,27 % de H 7,78 % de Al 5,02
Hallado	% de C 50,30 % de H 7,90 % de Al 4,97

Complejo de aluminio-ácido fosfónico comparativo



- 5 Se añaden 3,0 g (0,01 mol) de ácido (3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)fosfónico a una disolución que contiene 0,56 g (0,01 mol) de KOH disuelto en 30 ml de metanol. Se agita la mezcla de reacción a temperatura ambiente bajo atmósfera de N₂ durante 1 hora. Entonces se añade la mezcla de reacción, gota a gota, a otra disolución que contiene 0,8 g (0,003 mol) de AlCl₃·6H₂O disuelto en 10 ml de metanol. Tras finalizar la adición, se calienta la mezcla de reacción a 60°C durante 3 horas. Entonces se enfría la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se filtra el sólido. Se concentra el filtrado para dar el sólido que se lleva a ebullición con 30 ml de agua destilada durante 2 horas. Se filtra el sólido y se seca en un horno a ~70°C hasta obtener un peso constante. Se obtienen 2,9 g de producto.

Teórico	% de C 58,43 % de H 7,85 % de Al 2,92
Hallado	% de C 55,82 % de H 8,44 % de Al 2,72

Ejemplo 1

- 15 Se mezclan 87,3 g de ácido tereftálico y 2,7 g de ácido isoftálico con 40,5 g de EG (etilenglicol) y se someten a condiciones normales de esterificación (a ~ 40 psi de presión de nitrógeno durante ~7 horas a 275-280°C). El agua de la reacción destilará fuera del aparato empezando aproximadamente a 140°C. Se continúa con la reacción hasta que no se genera más agua.

- 20 Se mezclan 35 g de precondensados de blanco de la esterificación con 0,0288 g (-800 ppm) del presente catalizador de complejo de aluminio-ácido fosfónico. Se calienta la mezcla sólida y se agita a 275°C con purga de nitrógeno. Posteriormente se somete a policondensación la mezcla fundida con un aumento gradual de vacío desde condiciones atmosféricas hasta vacío total (~0,8 Torr) a 275°C a lo largo de 90 minutos. Se continúa con la policondensación a vacío total durante otros 90 minutos. Se obtiene un poli(tereftalato de etileno) con una viscosidad intrínseca de 0,55 dl/g.

Ejemplo 2

- 25 Se mezclan 87,3 g de ácido tereftálico y 2,7 g de ácido isoftálico con 40,5 g de EG y 0,025 g de Sb₂O₃ y se someten a condiciones normales de esterificación (a ~40 psi de presión de nitrógeno durante ~7 horas a 275-280°C de temperatura). El agua generada de la reacción destilará fuera del aparato empezando aproximadamente a 140°C. Se continúa con la reacción hasta que no se genera más agua.

- 30 Se mezclan 40 g de precondensados que contienen 240 ppm de Sb₂O₃ de la esterificación con 0,0200 g (-500 ppm) del presente catalizador de complejo de aluminio-ácido fosfónico. Se calienta la mezcla sólida y agita a 275°C con purga de nitrógeno. Posteriormente se somete a policondensación la mezcla fundida con un aumento gradual de vacío desde condiciones atmosféricas hasta vacío total (~0,9 Torr) a 275°C a lo largo de 90 minutos. Se continúa con la policondensación con vacío total durante otros 90 minutos. Se obtiene poli(tereftalato de etileno) con una viscosidad intrínseca de 0,70 dl/g.

Procedimiento A general de síntesis de poliéster (PET)

5 Procedimiento general de polimerización para un reactor discontinuo de policondensación de 4 l. Se usa un reactor discontinuo equipado con un reactor con autoclave calentado, presurizado, con agitador impulsor, sistema de entrada de gas inerte, una columna de fraccionamiento para separar el agua de reacción y el etilenglicol durante la fase de esterificación eliminando el agua de la reacción y devolviendo el etilenglicol a la masa de reacción; una línea de transferencia de rama lateral conectada a un recipiente de recogida y sistema de vacío que puede recoger los coproductos de reacción etilenglicol y agua durante la policondensación a vacío; un sistema de válvula de descarga en la parte inferior del reactor para descargar y aislar el producto polimérico. Diversos puntos del proceso están equipados con termopares y transductores de presión para monitorizar o controlar el sistema de reacción.

Materiales

10 PTA, ácido tereftálico purificado (8,933 moles, 1484 gramos)

PIA, ácido isoftálico purificado (0,276 moles, 46 gramos)

EG, etilenglicol (11,11 moles, 689 gramos)

(opcionalmente) un supresor para reducir la formación de dietilenglicol (por ejemplo) hidróxido de colina como una disolución metanólica al 45%

15 trióxido de antimonio, 240 ppm

otros aditivos, según se desee.

Se añade el EG (120% en moles) y se inicia la agitación. Se carga en el reactor una mezcla de PTA al 97% en moles con PIA al 3% junto con trióxido de antimonio. Pueden añadirse aditivos sólidos en este punto e introducirse mediante lavado en el reactor con EG. Opcionalmente puede añadirse cualquier aditivo o catalizador líquido mediante una jeringa con varios mililitros de EG. El supresor de DEG (dietilenglicol) puede añadirse mediante una pipeta e introducirse mediante lavado con EG. El reactor se purga con nitrógeno y después se cierra.

25 Para la fase de esterificación, se acondiciona la masa de reacción durante 20 minutos a un intervalo de temperatura de 93-105°C, agitando a 20 rpm. Se ajustan los calentadores a 275°C y se ajusta la rama lateral a 150°C. Se aumenta gradualmente la agitación a lo largo de 30 minutos, hasta 60 rpm cuando la lectura de la temperatura de fusión es de 200°C. La etapa de esterificación se lleva a cabo nominalmente a 50 psig de presión de nitrógeno y alcanza una temperatura final de 270°C. El tiempo de esterificación empieza cuando se observa agua en la mirilla del colector (es decir, el agua empieza a destilar fuera de la columna de fraccionamiento). Cuando la temperatura de fusión del reactor alcanza nominalmente 260°C, los puntos de ajuste del calentador se ajustan hacia abajo hasta un punto de ajuste final de aproximadamente 243°C que permite una temperatura final de esterificación de aproximadamente 270°C.

Desde el comienzo del lote (tiempo cero) hasta el comienzo de la destilación de agua desde la columna de fraccionamiento al colector de agua se necesitan aproximadamente 1 hora 45 minutos. Para completar la esterificación (es decir, cuando el máximo de la temperatura de la columna ha disminuido y se ha estabilizado a 125-135°C) se necesitan 120 minutos más.

35 La siguiente fase del procedimiento, denominada a veces esterificación atmosférica (o policondensación previa), se produce cuando se libera la presión del reactor y se lleva hasta presión atmosférica. La esterificación atmosférica se lleva a cabo durante 30 minutos a 270°C. En este punto pueden añadirse opcionalmente aditivos al reactor usando en septo en el orificio de adición y una jeringa de gran calibre.

40 La siguiente fase del procedimiento, policondensación a vacío, se produce cuando la presión del reactor (es decir, aplicación de vacío) se reduce a lo largo de 60 minutos hasta 1 Torr o menos a través de un programa de reducción de vacío programado. Al alcanzar el nivel final de vacío, se continúa con la policondensación durante aproximadamente 60 minutos a un objetivo de temperatura de fusión final de 285-286°C. Durante este tiempo total de policondensación, se reduce la velocidad de agitación del reactor en incrementos a medida que aumenta el peso molecular del polímero (es decir, viscosidad de fusión). Normalmente el reactor se mantiene a 60 rpm durante 105 minutos, luego a 50 rpm durante 15 minutos, a 40 rpm durante 10 minutos y a 15 rpm durante 15 minutos hasta la descarga del polímero. El tiempo total de policondensación puede diferir ligeramente ya que el punto final de la reacción se determina generalmente por un valor de par motor y no por el tiempo de reacción. Las policondensaciones de velocidad de reacción significativamente más rápida alcanzarán el valor de par de punto final antes que una formulación de poliéster convencional, tal como el caso con coaditivos o catalizadores mejorados en la formulación. La reacción de polimerización se considera completada al alcanzar un nivel de par motor dado. En este momento se descarga el lote desde la parte inferior del reactor, se hace pasar a través de una cubeta de agua y se convierte en viruta. El tiempo de esterificación es de 104 minutos y el tiempo de policondensación es de 60 minutos. Se produce un poliéster con un valor de viscosidad de disolución diluida de 0,63 dl/g, y grupo terminal ácido carboxílico 24 meq/kg.

55

Ejemplo 3

Se produce un poliéster por el procedimiento A general de síntesis de poliéster (PET). En lugar de añadir óxido de antimonio, se añaden al reactor 15 gramos de suspensión de EG que contienen 1,42 gramos del presente catalizador de complejo de aluminio-ácido fosfónico al final de la etapa de esterificación atmosférica del procedimiento. El resto del procedimiento de polimerización se lleva a cabo tal como se describió anteriormente. El tiempo de esterificación es de 96 minutos y el tiempo de policondensación es de 80 minutos. Se produce un poliéster con un valor de viscosidad de disolución diluida de 0,61 dl/g, y grupo terminal ácido carboxílico 12 meq/kg.

Procedimiento B general de síntesis de poliéster (PET)

Se usa un reactor con autoclave desmontable de 2 l equipado con un calentador en bloque de aluminio externo, un agitador tipo ancla, sistema de entrada de gas inerte, una columna de fraccionamiento para separar el agua de reacción y el etilenglicol durante la fase de esterificación eliminando el agua de la reacción y devolviendo el etilenglicol a la masa de reacción; una línea de transferencia de rama lateral conectada a un recipiente de recogida y sistema de vacío que puede recoger los coproductos de reacción, etilenglicol y agua, durante la policondensación a vacío; y un sistema de válvula de descarga en la parte inferior del reactor para descargar y aislar el producto polimérico. El recipiente del reactor se instrumenta con un termopar y transductor de presión para monitorizar el sistema de reacción.

Materiales

PTA, ácido tereftálico purificado (2,680 moles, 445,23 gramos)

PIA, ácido isoftálico purificado (0,083 moles, 13,77 gramos)

EG, etilenglicol (3,587 moles, 222,66 gramos)

(opcionalmente) un supresor para reducir la formación de dietilenglicol (por ejemplo hidróxido de colina como una disolución metanólica al 45%)

catalizador de policondensación: trióxido de antimonio, 240 ppm

otros aditivos, según se desee.

Se mezclan ácido tereftálico (97%), ácido isoftálico (3%), etilenglicol (130%) e hidróxido de colina en un reactor de acero inoxidable de 2 l para formar una pasta. Cuando se emplea el catalizador de policondensación, trióxido de antimonio, se mezcla con ácido tereftálico durante la preparación de la pasta. Se purga la mezcla de reacción y se somete a 40 psig de presión con nitrógeno, luego se calienta hasta 239 - 243°C con agitación a 60 rpm en 70 minutos mientras se aumenta la presión hasta 50 psig. En este punto se observa una disminución de temperatura en el reactor que indica el comienzo de la esterificación y destilación del agua de reacción a través de la columna de fraccionamiento. Entonces se calienta adicionalmente la mezcla de reacción a 50 psig durante 2 horas 20 minutos mientras se aumenta lentamente la temperatura del reactor hasta 250-252°C.

La siguiente fase del procedimiento, denominada a veces esterificación atmosférica (o policondensación previa) se produce cuando se libera la presión del reactor y se lleva hasta 0 psig (atmosférica) en 5 minutos. En este punto pueden añadirse opcionalmente aditivos al reactor usando un septo en el orificio de adición y una jeringa de gran calibre. Durante la esterificación atmosférica se aumenta lentamente la temperatura de reacción hasta 260-262°C a lo largo de un periodo de 40 minutos.

Tras la etapa de esterificación atmosférica, se reduce la presión del reactor desde condiciones atmosféricas hasta vacío total, 1,0 Torr o menos, mientras que se aumenta lentamente la temperatura de reacción hasta 280 - 284°C en el plazo de 1 hora. Al alcanzar el nivel final de vacío, la etapa de policondensación continúa hasta conseguir el peso molecular deseado del polímero y la temperatura de reacción aumenta hasta un objetivo de temperatura de fusión final de 296-298°C. El progreso de la policondensación se monitoriza registrando el amperaje del par motor. Una vez alcanzada una lectura de amperaje deseada (2,00 amp), se detiene el agitador y se recoge el polímero a través de la descarga desde una válvula de drenaje en la parte inferior del reactor, se hace pasar a través de una cubeta de agua y se convierte en viruta. El tiempo de esterificación se cuenta desde el final del punto de descenso de vacío hasta la detención del agitador y del vacío. El tiempo de policondensación es de 120 minutos. Se produce un poliéster con un valor de viscosidad de disolución diluida de 0,62 dl/g y un valor L^* de 74,4.

Ejemplo 4

Se produce un poliéster por el procedimiento B del ejemplo general anterior. En lugar de añadir óxido de antimonio, se añade al reactor una suspensión de 16 gramos de EG que contiene 0,21 gramos (400 ppm) del presente catalizador de complejo de aluminio-ácido fosfónico al final de la etapa de esterificación atmosférica del procedimiento. El resto del procedimiento de polimerización se lleva a cabo tal como se describió anteriormente. El tiempo de policondensación es de 93 minutos. Se produce un poliéster con un valor de viscosidad de disolución

diluida de 0,63 dl/g y un valor L^* de 82,4.

Ejemplo 5

5 Se produce un poliéster por el procedimiento B del ejemplo general anterior. En lugar de añadir óxido de antimonio, se le añade a un catalizador que contiene titanio (equivalente a 2,5 ppm de Ti) ácido tereftálico al inicio de la esterificación y se añade al reactor una suspensión de 16 gramos de EG que contiene 0,11 gramos (200 ppm) del presente catalizador de complejo de aluminio-ácido fosfónico al final de la etapa de esterificación atmosférica del procedimiento. El resto del procedimiento de polimerización se lleva a cabo tal como se describió anteriormente. El tiempo de policondensación es de 99 minutos. Se produce un poliéster con un valor de viscosidad de disolución diluida de 0,62 dl/g.

10 Procedimiento C general de policondensación en estado sólido (SSP)

La policondensación en la masa fundida tal como se describe en el procedimiento B general anterior va seguida de una policondensación en estado sólido (SSP) para aumentar adicionalmente el peso molecular medido monitorizando la viscosidad intrínseca (V.I.) de la disolución diluida.

La siguiente descripción ilustra el procedimiento general:

15 En un horno de secado se colocan 500 gramos de gránulos de poli(tereftalato de etileno) preparados según el ejemplo B general, usando 240 ppm de óxido de antimonio durante 16 horas a 110°C a un vacío de 50 Torr para secar los gránulos. Se transfieren los gránulos secos a un secador giratorio de vacío. Durante el giro continuo del poli(tereftalato de etileno) a un vacío de 1 a 2 Torr, se aumenta la temperatura hasta 216°C a lo largo de un periodo de 2 horas. Después de 10 horas a 216°C, se enfrían los gránulos de poli(tereftalato de etileno). Se produce un
20 poliéster con un valor de viscosidad intrínseca (V.I.) de disolución diluida de 0,71 dl/g y un valor L^* de 85,2.

Ejemplo 6

Se produce un poliéster mediante el procedimiento del ejemplo 4 y se hacen reaccionar adicionalmente 500 gramos de los gránulos de poli(tereftalato de etileno) según el procedimiento C de policondensación en estado sólido (SSP) a 217°C a lo largo de un periodo de 10 horas.

25 Se produce un poliéster con un valor de viscosidad intrínseca (V.I.) de disolución diluida de 0,82 dl/g y un valor L^* de 88,7.

Ejemplo 7

Se repiten los ejemplos 2 y 5, sustituyendo el óxido de antimonio y el catalizador a base de titanio por óxido de germanio. Se obtienen excelentes resultados.

30 Tal como se muestra, el presente catalizador de complejo de aluminio-ácido fosfónico puede emplearse junto con otros catalizadores conocidos, por ejemplo catalizadores de antimonio, titanio o germanio.

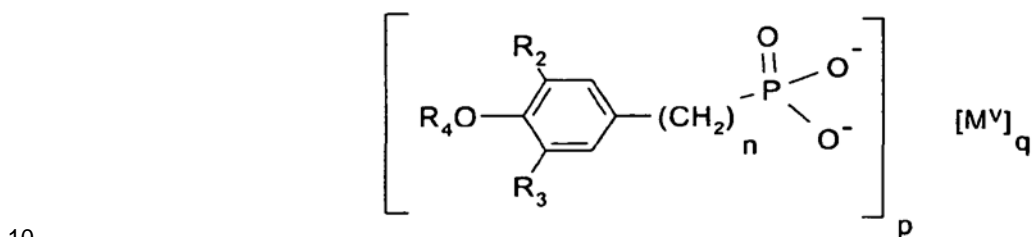
REIVINDICACIONES

1. Método para la preparación de un poliéster, método que comprende

5 en una primera etapa, hacer reaccionar un ácido dicarboxílico o un diéster dicarboxílico C₁-C₄ con un diol a una temperatura de desde 150 a 300°C para efectuar la esterificación o transesterificación para preparar un precondensado y

en una segunda etapa, hacer reaccionar el precondensado a una temperatura de desde 250 a 300°C y una presión de desde 1,333 kPa hasta 0,01333 kPa (de 10 a 0,1 Torr) para efectuar la policondensación para preparar un poliéster de alto peso molecular,

en el que se emplea un compuesto de complejo de metal-ácido fosfónico de fórmula



en la primera etapa, en la segunda etapa o tanto en la primera como en la segunda etapa como catalizador de reacción; y en la que

n es 0, 1, 2, 3, 4, 5 ó 6;

p es un número entero de desde 1 hasta 30 siendo $p = (v \cdot q)/2$;

15 M es un metal seleccionado del grupo que consiste en Li, Na, K, Cs, Be, Ca, Mg, Sr, Ba, Al, Sb, Cd, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn;

v es la valencia del metal M y es 1, 2 ó 3;

q es un número entero de desde 1 a 20 siendo $q = 2p/v$; y

20 R₂ y R₃ son independientemente hidrógeno, hidroxilo, halógeno, alcoxilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 8 átomos de carbono, alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 8 átomos de carbono o amino; y

R₄ es hidrógeno o alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 8 átomos de carbono.

2. Método según la reivindicación 1, en el que el compuesto de complejo de metal-ácido fosfónico es de fórmula



en la que

25 n es 0, 1, 2, 3, 4, 5 ó 6;

p es un número entero de desde 1 hasta 30 siendo $p = (v \cdot q)/2$;

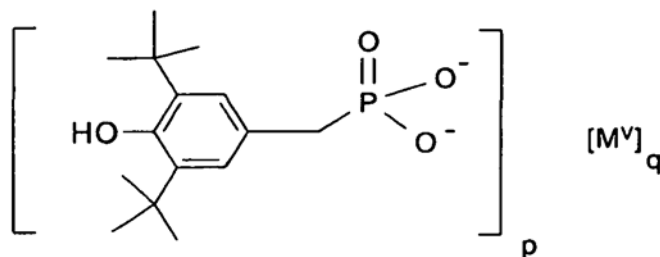
M es un metal seleccionado del grupo que consiste en Li, Na, K, Cs, Be, Ca, Mg, Sr, Ba, Al, Sb, Cd, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn;

v es la valencia del metal M y es 1, 2 ó 3;

30 q es un número entero de desde 1 hasta 20 siendo $q = 2p/v$; y

R₄ es hidrógeno o alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 8 átomos de carbono.

3. Método según la reivindicación 1, en el que el compuesto de complejo de metal-ácido fosfónico es de fórmula



en la que

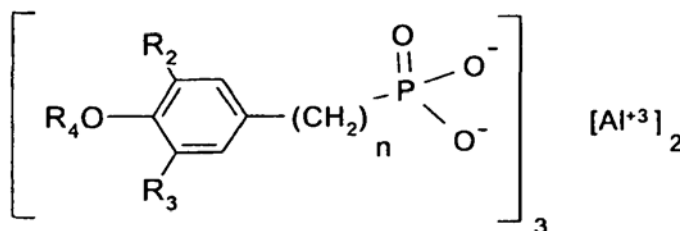
p es un número entero de desde 1 hasta 30 siendo $p = (v \cdot q)/2$;

5 M es un metal seleccionado del grupo que consiste en Li, Na, K, Cs, Be, Ca, Mg, Sr, Ba, Al, Sb, Cd, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn;

v es la valencia del metal M y es 1, 2 ó 3; y

q es un número entero de desde 1 hasta 20 siendo $q = 2p/v$.

10 4. Método según la reivindicación 1, en el que el compuesto de complejo de metal-ácido fosfónico es de fórmula



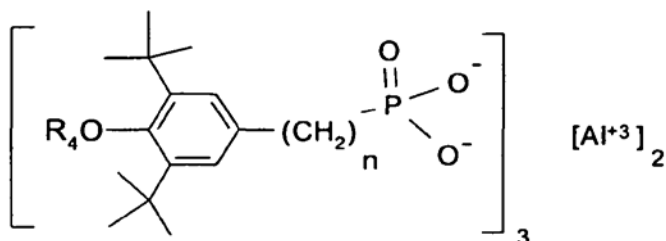
en la que

n es 0, 1, 2, 3, 4, 5 ó 6;

15 R2 y R3 son independientemente hidrógeno, hidroxilo, halógeno, alcoxilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 8 átomos de carbono, alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 8 átomos de carbono o amino; y

R4 es hidrógeno o alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 8 átomos de carbono.

5. Método según la reivindicación 1, en el que el compuesto de complejo de metal-ácido fosfónico es de fórmula

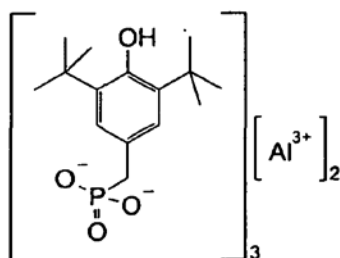


en la que

20 n es 0, 1, 2, 3, 4, 5 ó 6; y

R4 es hidrógeno o alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 8 átomos de carbono.

6. Método según la reivindicación 1, en el que el compuesto de complejo de aluminio-ácido fosfónico es



7. Método según la reivindicación 1, en el que se hace reaccionar un ácido dicarboxílico con un diol para preparar un precondensado y en el que el ácido dicarboxílico es ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido o-ftálico, ácido naftalenodicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico o una mezcla de los mismos.
8. Método según la reivindicación 1, en el que se hace reaccionar un diéster dicarboxílico con un diol para preparar un precondensado y en el que el diéster dicarboxílico es un diéster dialquílico C₁-C₄ del ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido o-ftálico, ácido naftalenodicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico o una mezcla de los mismos.
9. Método según la reivindicación 7, en el que el diácido es ácido tereftálico, ácido isoftálico o ácido 2,6-naftalenodicarboxílico.
10. Método según la reivindicación 8, en el que el diéster es tereftalato de dimetilo.
11. Método según la reivindicación 1, en el que el diol es etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propano-1,3-diol, propano-1,2-diol, butano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 3-metilpentano-2,4-diol, 2-metilpentano-1,4-diol, 2,2-dietilpropano-1,3-diol, 1,4-di-(hidroxietoxi)benceno, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametilciclobutano, 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)propano, 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)etano o mezclas de los mismos.
12. Método según la reivindicación 1, en el que el diol es etilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol o butano-1,4-diol.
13. Método según la reivindicación 1, en el que el poliéster es poli(tereftalato de etileno), poli(2,6-naftaleno-2,6-dicarboxilato de etileno) o poli(tereftalato de 1,4-butileno).
14. Método según la reivindicación 1, en el que la primera etapa se realiza a una temperatura de desde aproximadamente 200 hasta aproximadamente 300°C.
15. Método según la reivindicación 1, en el que el catalizador se emplea a un nivel de desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 1500 ppm en peso, basándose en el peso de ácido dicarboxílico o diéster dicarboxílico y diol.
16. Método según la reivindicación 1, en el que el catalizador se emplea a un nivel de desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 1000 ppm en peso, basándose en el peso de ácido dicarboxílico o diéster dicarboxílico y diol.