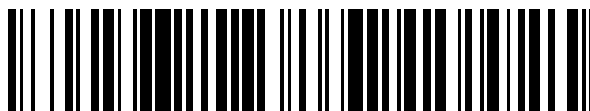


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 403**

51 Int. Cl.:
C08G 63/80 (2006.01)
C08G 63/87 (2006.01)
C08J 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07741452 .2**
96 Fecha de presentación: **05.04.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2003159**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.12.2008**

54 Título: **Método para producir tereftalato de polietileno**

30 Prioridad:
06.04.2006 JP 2006105087
04.10.2006 JP 2006272854

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.04.2012

73 Titular/es:
TEIJIN FIBERS LIMITED
6-7, MINAMIHOMMACHI 1-CHOME, CHUO-KU
OSAKA-SHI, OSAKA 541-0054, JP

72 Inventor/es:
KONUMA, Shinya

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 378 403 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

Método para producir tereftalato de polietileno.

Campo Técnico

- 5 La presente invención se refiere a un método para producir tereftalato de polietileno mediante el que se puede obtener un artículo moldeado con un bajo contenido de acetaldehído y contenido de trímero cíclico sin estar acompañado del deterioro del color. Es posible que el acetaldehído pueda convertirse en el origen de un olor desagradable o un hedor o es posible que pueda degenerar el sabor de los contenidos y al usar un artículo moldeado de tereftalato de polietileno puede tener posiblemente influencias adversas.

Técnica antecedente

- 10 El tereftalato de polietileno se usa ampliamente para moldearlo en una fibra, una película, una lámina, una botella, una copa o un estante debido a sus excelentes propiedades mecánicas y propiedades químicas.

- 15 Dicho tereftalato de polietileno se puede elaborar generalmente usando como materiales iniciales un ácido dicarboxílico aromático tal como ácido tereftálico y un diol alifático tal como etilenglicol. Concretamente, el tereftalato de polietileno se elabora sometiendo en primer lugar a un ácido dicarboxílico aromático y un diol alifático a una reacción de esterificación para formar un condensado inferior (polímero inferior del éster) y a continuación someter a este condensado inferior a una reacción de desglucolación (policondensación en estado fundido) en presencia de un catalizador de policondensación. También, si se desea, después de la policondensación en estado fundido, se puede realizar además una policondensación en fase sólida aumentando de este modo el peso molecular.

- 20 En el método para producir tereftalato de polietileno, se ha usado hasta ahora un compuesto de antimonio o un compuesto de germanio como catalizador de policondensación. Sin embargo, el tereftalato de polietileno elaborado usando un compuesto de antimonio como catalizador de policondensación fue inferior al tereftalato de polietileno elaborado usando un compuesto de germanio como catalizador de policondensación en lo que se refiere a la transparencia y la resistencia al calor. Además, en particular, para aplicaciones para botellas para bebidas y materiales de envasado para alimentos, también se requiere reducir el contenido de acetaldehído en el tereftalato de polietileno resultante. Además, se cree que el compuesto de antimonio presenta peligros para la higiene.

- 25 Por otra parte, no solo el compuesto de germanio está libre de peligros para la higiene, sino que también el artículo moldeado de tereftalato de polietileno elaborado usando un compuesto de germanio como catalizador de policondensación tiene buena transparencia y bajo contenido de acetaldehído y contenido de oligómero. Pero, como el compuesto de germanio es caro, esto conlleva el problema de que el coste de elaboración del tereftalato de polietileno se hace elevado.

- 30 Además, en años recientes, se ha propuesto un compuesto de aluminio como catalizador de policondensación del tereftalato de polietileno. Sin embargo, un compuesto de organoaluminio no es comparable al compuesto de germanio pero es todavía relativamente caro; y se sabe que una parte de las sales de aluminio solubles en agua son neurotóxicas, de forma que también sigue habiendo peligros para la higiene.

- 35 Ahora se sabe que un compuesto de titanio tiene una acción para favorecer una reacción de policondensación del éster; y los alcóxidos de titanio, tetracloruro de titanio, oxalato de titanio, ácido ortotitanico y similares son conocidos como catalizadores de policondensación. Además, como el compuesto de titanio no es problemático para la higiene y es barato, se han realizado numerosas investigaciones para utilizar un compuesto de titanio como catalizador de policondensación.

- 40 Sin embargo, en el caso en el que el compuesto de titanio se use como catalizador de policondensación, hay el problema implícito de que el contenido de acetaldehído o el contenido de oligómero en un chip de tereftalato de polietileno y su artículo moldeado es elevado en comparación con el tereftalato de polietileno obtenido usando un compuesto de germanio como catalizador de policondensación. Un componente principal del oligómero expuesto es un trímero cíclico del tereftalato de etileno y se denomina a menudo "Cy-3" en la parte siguiente de la presente memoria.

- 45 Existe el problema de que un oligómero presente en un chip de tereftalato de polietileno o un oligómero formado durante el moldeo del tereftalato de polietileno se adhiera como un polvo blanco a los rodillos del equipo de laminado o los rodillos del equipo de calentamiento y los ensucien; o el problema de que un oligómero se convierta en materia extraña en estado pulverulento y ensucie el líquido colorante en el momento de la tinción. Además, como en el caso de la elaboración de fibras, el caso de la elaboración de películas conlleva el problema de que un oligómero ensucie los rodillos de cualquier clase de equipo; o el problema de que un oligómero ocasione un defecto del producto, tal como la pérdida de información en una cinta magnética. Además, en el momento del moldeo de otros artículos moldeados, tal como un contenedor hueco, el oligómero se convierte en un polvo blanco que ensucie el molde o se adhiera a una superficie del artículo moldeado, con lo que no se puede obtener un artículo moldeado con una apariencia normal. Además, existe el problema de que el oligómero generado en el momento del proceso de

laminado o el proceso de calentamiento se adhiere al molde o similar, con lo que la transparencia del artículo moldeado está más notablemente impedida debido a la transferencia.

Con el fin de resolver estos problemas, se ha estudiado un método para reducir el contenido de oligómero en el tereftalato de polietileno y se han elaborado varias propuestas. Por ejemplo, el documento de patente 1 y el documento de patente 2 proponen un método para reducir el contenido de oligómero mediante un método de policondensación en fase sólida por calentamiento del tereftalato de polietileno en un estado de alto vacío a una temperatura no superior a su punto de fusión. Además, el documento de patente 3 propone un método para reducir el contenido de oligómero mediante un método de policondensación en fase sólida por calentamiento del tereftalato de polietileno en una atmósfera de gas inerte a una temperatura no superior al punto de fusión.

En el caso de reducir el contenido de oligómero por este método, se produce un efecto de reducción de la cantidad de generación de polvo blanco con respecto al tereftalato de polietileno que tiene un contenido de oligómero relativamente elevado en el tereftalato de polietileno. Pero con respecto al tereftalato de polietileno que tiene un contenido de oligómero relativamente bajo, no solo no se puede demostrar el efecto de reducción de la cantidad de generación de polvo blanco sino que, por el contrario, es posible que la cantidad de generación de polvo blanco pueda aumentar.

Además, en el caso en el que el tereftalato de polietileno se use como resina para el envasado para alimentos, especialmente bebidas, como el acetaldehído contenido en el tereftalato de polietileno puede influir posiblemente en las propiedades de sabor de la bebida, también se requiere reducir simultáneamente el contenido de acetaldehído en el tereftalato de polietileno. El documento de patente 4 describe que se pueden reducir la cantidad de acetaldehído y la cantidad de un oligómero formado en el momento del moldeo por tratamiento del tereftalato de polietileno después de la policondensación en fase sólida con agua. Pero, en el caso en que el catalizador de post-condensación no sea un compuesto de germanio sino un compuesto de antimonio, un compuesto de aluminio o un compuesto de titanio, el efecto no se manifiesta en absoluto.

Por otra parte, como método para reducir el contenido de acetaldehído o el contenido de oligómero en un artículo moldeado de tereftalato de polietileno, el documento de patente 6 y el documento de patente 7 proponen un método por adición de una sal de metal alcalino o una sal de metal alcalinotérreo. Pero, solo mediante este método, el contenido de acetaldehído en un artículo moldeado de tereftalato de polietileno es considerablemente mayor que el del tereftalato de polietileno que se produce usando un compuesto de germanio como catalizador.

Además, el documento de patente 8 presenta un método en el que usando un compuesto obtenido haciendo reaccionar un compuesto de titanio y un fosfato de monoalquilo como catalizador de policondensación, se puede obtener un tereftalato de polietileno que tiene un contenido de acetaldehído inferior en un artículo moldeado que en el caso de usar un catalizador de titanio. Pero incluso con este método, el contenido de acetaldehído en el artículo moldeado es mayor que el del tereftalato de polietileno que se produce usando un compuesto de germanio como catalizador.

Documento de patente 1 JP-A-48-101462

Documento de patente 2 JP-A-51-048585

Documento de patente 3 JP-A-55-189331

Documento de patente 4 JP-A-3-47830

Documento de patente 5 Patente estadounidense N° 5.017.680

Documento de patente 7 JP-A-2004-010657

Documento de patente 8 WO 03/008479

Descripción de la invención

Problemas que la invención debe resolver

Un objetivo de la invención es superar los problemas anteriores asociados con las tecnologías convencionales y proporcionar un método para producir tereftalato de polietileno que sea adecuado para obtener un artículo moldeado con un contenido bajo de acetaldehído.

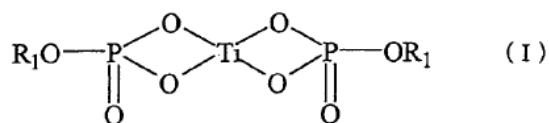
Medios para resolver los problemas

Un problema de la invención es proporcionar tereftalato de polietileno, un artículo moldeado que tiene bajo contenido de oligómero y tiene un buen color.

Con el fin de resolver los problemas anteriores, los inventores han realizado extensas e intensas investigaciones. Como resultado, revisando detalladamente la condición para la policondensación en estado fundido pero usando un

átomo de titanio y un átomo de fósforo, se ha encontrado que el problema se puede resolver obteniendo un tereftalato de polietileno cuyo número de grupos carboxilo terminales y cuya viscosidad intrínseca estén estrictamente controlados y realizando la policondensación en fase sólida, lo que llevó a la realización de la invención.

- 5 Es decir, el problema al que se refiere la invención es un método para producir tereftalato de polietileno y puede resolverse incluyendo una etapa de realizar la policondensación usando un compuesto representado por la siguiente fórmula general (I) como catalizador de policondensación para obtener un tereftalato de polietileno policondensado en estado fundido que tiene una viscosidad intrínseca de 0,48 a 0,53 dL/g y un número de grupos carboxilo terminales de 14 a 22 mmoles/kg; y una etapa adicional de policondensación en fase sólida del tereftalato de polietileno policondensado en estado fundido para obtener un tereftalato de polietileno policondensado en fase sólida que tiene una viscosidad intrínseca de 0,70 a 0,86 dL/g:



- 15 en la que R₁ representa un grupo alquilo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, y en el que el tereftalato de polietileno policondensado en fase sólida tiene un número de grupos carboxilo terminales de menos de 15 mmoles/kg, y de 2 a 25 ppm de al menos un átomo elegido entre el grupo que consiste en sodio, potasio y cesio y que están contenidas en el tereftalato de polietileno policondensado en fase sólida.

Además, en cualquier etapa del procedimiento de elaboración del tereftalato de polietileno, se añade una sal metálica que contiene al menos un átomo elegido entre el grupo que consiste en sodio, potasio y cesio.

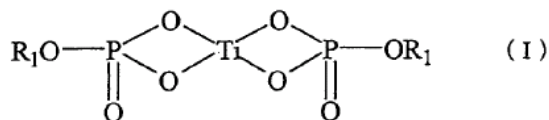
Ventajas de la invención

- 20 La invención se refiere a un método para elaborar tereftalato de polietileno en una condición especificada usando, como catalizador de policondensación, un compuesto de titanio que es más barato que un compuesto de germanio y el cual plantea menos peligros para la higiene en comparación con un compuesto de antimonio o un compuesto de aluminio. Según el método de elaboración objetivo, es posible obtener un tereftalato de polietileno capaz de elaborar un artículo moldeado que tiene un contenido de acetaldehído bajo y un contenido de oligómero bajo en comparación con el tereftalato de polietileno que se produce usando un compuesto de germanio como catalizador de policondensación.

Mejores modos de realización de la invención

- 30 La invención se describe a continuación en detalle. El tereftalato de polietileno en el método para producir la invención es un tereftalato de polietileno en el que su unidad de repetición principal es una unidad de tereftalato de etileno. El término "principal" como se denomina en la presente memoria indica que la unidad representa 80% en moles o más y no más de 100% en moles de las unidades de repetición que constituyen el tereftalato de polietileno. Consecuentemente, en el tereftalato de polietileno de la invención, el resto de 0 a 20% en moles se puede copolimerizar con otros componentes de copolimerización distintos del componente tereftalato de etileno. Ejemplos de otros componentes de copolimerización como se denominan en la presente memoria incluyen ácido isoftálico, sustituido o no sustituido, ácido naftalenodicarboxílico, ácido difenildicarboxílico, difeniléter de un ácido dicarboxílico, ácido difenilsulfonadicarboxílico, ácido difenoxietanodicarboxílico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido azelaico, ácido decanodicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido trimelítico, ácido pirmelítico, o sus ésteres con alquilo inferior, sus ésteres con arilo inferior o sus ésteres que forman derivados de halogenuros de ácido, trimetilenglicol, 1,2-propanodiol, tetrametilenglicol, neopentilglicol, hexametilenglicol, decanometilenglicol, dodecametilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, tripopilenglicol, tetrapropilenglicol, polipropilenglicol, di(tetrametilen)glicol, tri(tetrametilen)glicol, politetrametilenglicol, pentaeritritol y 2,2-bis(4-β-hidroxietoxifenil)propano.

- 45 En la invención, es necesario usar un compuesto representado por la siguiente fórmula (I) como catalizador de policondensación. Además, se prefiere usar el catalizador de policondensación en una cantidad de 1 a 50 ppm con respecto al tereftalato de polietileno obtenido mediante la policondensación en estado sólido en términos de concentración de átomo de titanio. El compuesto que se convierte en catalizador de policondensación se puede elaborar, por ejemplo, calentando un compuesto de titanio y un compuesto de fósforo en un glicol como disolvente. En este caso, el compuesto que se convierte en catalizador de policondensación se obtiene como un precipitado en el glicol.



[En la fórmula general (I) anterior, R₁ representa un grupo alquilo que tiene 2 a 12 átomos de carbono].

Los dos grupos R₁ de la fórmula general (I) son cada uno independientemente un grupo alquilo obtenido del compuesto de titanio o un grupo alquilo obtenido del compuesto de fósforo, y preferiblemente un grupo alquilo que

5

Ejemplos del compuesto de titanio que se usa para elaborar el catalizador de policondensación incluyen tetrabutoóxido de titanio, tetraisopropóxido de titanio, tetra-n-propóxido de titanio, tetraetóxido de titanio, tetrametóxido de titanio, un complejo de tetrakis(acetilacetato)titanio, un complejo de tetrakis-(2,4-hexanodionato)titanio, un complejo de tetrakis-(3,5-heptanodionato)titanio, un complejo de dimetoxibis-(acetilacetato)titanio, un complejo de dietoxibis-(acetilacetato)titanio, un complejo de diisopropoxibis(acetil-acetato)titanio, un complejo de di-n-propoxibis-(acetilacetato)titanio, un complejo de dibutoxibis-(acetilacetato)titanio, dihidroxibisglicolato de titanio, dihidroxibis(2-hidroxipropionato) de titanio, lactato de titanio, octanodiolato de titanio, dimetoxibistrietanol aminato de titanio, dietoxibistrietanol aminato de titanio, dibutoxibistrietanol aminato de titanio, dititanato de hexametilo, dititanato de hexaetilo, dititanato de hexapropilo, dititanato de hexabutilo, dititanato de hexafenilo, dititanato de octametilo, dititanato de octaetilo, dititanato de octapropilo, trititanato de octametilo, trititanato de octaetilo, trititanato de octapropilo, trititanato de octabutilo, trititanato de octafenilo, un hexa-alcoxidititanato y un trititanato de octaalquilo.

10

15

Además, como compuesto de fósforo se prefieren los fosfatos de monoalquilo, tal como fosfato de monoetilo, fosfato de monopropilo, fosfato de monobutilo, fosfato de monohexilo, fosfato de monooctilo, fosfato de monodecilo, fosfato de monolaurilo, fosfato de monooleilo y fosfato de monotetradecilo y fosfato de monofenilo. Dicho compuesto de fósforo también se pueden usar como mezcla y, por ejemplo, se puede nombrar preferiblemente una combinación hecha de una mezcla de un fosfato de monoalquilo y fosfato de monofenilo. Sobretudo, es especialmente preferible que la mezcla esté constituida de tal forma que la relación del fosfato de monoalquilo sea de 90% en moles o más y no más de 100% en moles.

20

Además, los ejemplos del glicol que se usa como disolvente en la elaboración del catalizador de policondensación de fórmula general (I) incluyen etilenglicol, propilenglicol, tetrametilenglicol, hexametilenglicol y ciclo-hexadimetanol. Se prefiere que el glicol usado en la elaboración del catalizador de policondensación sea el mismo glicol que el glicol que se usa como material inicial del tereftalato de polietileno que se va a elaborar usando el catalizador de policondensación expuesto.

25

El catalizador de policondensación que se usa en la invención se puede elaborar mediante un método en el que se mezclan y calientan simultáneamente un compuesto de titanio, un compuesto de fósforo y un glicol, o un método en el que se preparan sendas disoluciones de un glicol con el compuesto de titanio y con el compuesto de fósforo y luego estas disoluciones glicólicas se mezclan y se calientan. Entre ambos, se prefiere el último método.

30

Cuando la temperatura de reacción en la elaboración del catalizador de policondensación es la temperatura ambiente, es posible que la reacción no pueda avanzar suficientemente o que pueda necesitar un tiempo excesivamente largo. Consecuentemente, es preferible que la reacción se realice generalmente a una temperatura de 50°C a 200°C, y es preferible que la reacción se complete en un tiempo de reacción de un minuto a 4 horas. En concreto, cuando se usa como glicol el etilenglicol, la temperatura de reacción es preferiblemente de 50°C a 150°C, y cuando se usa hexametilenglicol, la temperatura de reacción es preferiblemente de 100°C a 200°C. Además, cuando dicho glicol se usa, el tiempo de reacción está más preferiblemente en el intervalo de 30 minutos a 2 horas. Cuando la temperatura de reacción es demasiado elevada, o cuando el tiempo de reacción es demasiado largo, se produce el deterioro del catalizador de policondensación elaborado y, por lo tanto, esto no es preferible.

35

40

Además, cuando se elabora el catalizador de policondensación mediante la reacción del compuesto de titanio y el compuesto de fósforo, la relación molar entre los átomos de fósforo y los átomos de titanio (cantidad molar de átomos de fósforo/cantidad molar de átomos de titanio) es preferiblemente de 1,5 o más y menos de 2,5 y, más preferiblemente, de 1,7 o más y menos de 2,3. Cuando la relación molar es menos que 1,5, es posible que las propiedades físicas del tereftalato de polietileno se deterioren debido a que hay presente una gran cantidad de compuesto de titanio sin reaccionar. Por el contrario, cuando la relación molar es de 2,5 o más, es posible que la velocidad de polimerización del tereftalato de polietileno se haga lenta, o es posible que las propiedades físicas del tereftalato de polietileno se deterioren debido a que hay presente una gran cantidad de compuesto de fósforo sin reaccionar.

45

50

Un líquido que contiene, como precipitado, el catalizador de policondensación obtenido mediante dicha operación que se usa en la invención puede ser utilizado como catalizador para elaborar tereftalato de polietileno tal como está, sin ser sometido a una separación sólido-líquido. Por otra parte, después de separar el precipitado y el disolvente por centrifugación o filtración, el precipitado separado de esta forma puede ser purificado y usado como catalizador de policondensación. Como método de purificación específico se puede nombrar un método de realizar la recristalización usando acetona, alcohol metílico o un disolvente mezcla de alcohol metílico y agua.

Como el catalizador de policondensación anterior que se usa en la invención se puede separar fácilmente del glicol usando un filtro, se puede analizar su estructura química y el contenido de átomos de titanio en el catalizador de policondensación expuesto por RMN y análisis cuantitativo por XMA de metales después de la separación. Por otra parte, como el compuesto de titanio y el compuesto de fósforo que no han reaccionado son solubles en el glicol, se puede determinar la tasa de material sin reaccionar analizando la concentración de átomos de titanio y la concentración de átomos de fósforo en el componente filtrado.

En la elaboración del tereftalato de polietileno usando el catalizador de policondensación anterior, se prefiere usar el catalizador de policondensación en una cantidad de 1 a 50 ppm basándose en el tereftalato de polietileno obtenido por policondensación en fase sólida, en cuanto a la concentración de átomos de titanio. Además, el catalizador de policondensación se usa preferiblemente en una cantidad de 5 a 25 ppm, y más preferiblemente de 6 a 20 ppm en cuanto a la concentración de átomos de titanio en el tereftalato de polietileno policondensado en fase sólida obtenido. Al realizar la operación de añadir un compuesto que contiene al menos un átomo de sodio, potasio o cesio, como se ha descrito anteriormente, se prefiere especialmente usar el catalizador de policondensación en una cantidad que va de 5 a 25 ppm. Cuando se usa el catalizador de policondensación de forma que está contenido en una cantidad de 50 ppm o más, es posible que la velocidad de polimerización de la policondensación en fase líquida o de la policondensación en fase sólida se haga demasiado rápida, o es posible que el tereftalato de polietileno se colorea demasiado fuertemente. Por otra parte, cuando el catalizador de policondensación se usa en una cantidad de menos de 1 ppm, es posible que la velocidad de polimerización de la policondensación en fase líquida o de la polimerización en fase sólida se haga demasiado lenta, o que la reacción de policondensación no se produzca en absoluto. Por lo tanto, con respecto a los átomos de metal en el tereftalato de polietileno resultante, es preferible que la concentración de átomos de un metal distinto del titanio no sea mayor de 10 ppm, y más preferiblemente no más de 5 ppm. Por otra parte, sería mejor que el catalizador de policondensación anterior esté presente en el momento de la reacción de policondensación. Por esta razón, la adición del catalizador de policondensación se puede realizar en cualquier etapa de la policondensación en estado fundido, principalmente en la etapa de preparación de la lechada inicial, la etapa de la reacción de esterificación, la etapa de policondensación en fase líquida u otras etapas. Además, la totalidad del catalizador de policondensación se puede añadir de una vez en el reactor de policondensación, o el catalizador de policondensación se puede añadir fraccionado al reactor. El método para producir tereftalato de polietileno de la invención se describe a continuación con más detalle para cada etapa.

Materiales iniciales

Además, el método para producir tereftalato de polietileno de la invención se describe en detalle. El tereftalato de polietileno se puede elaborar por policondensación principalmente del ácido tereftálico, o sus derivados que forman ésteres, y etilenglicol usando el catalizador de policondensación precedente.

Como componente ácido dicarboxílico aromático se usa principalmente el ácido tereftálico y, además, se pueden usar sus derivados que forman ésteres. El "derivado que forma ésteres" como se denomina en la presente memoria se refiere a un éster de alquilo inferior, un éster de arilo inferior o un haluro de ácido. Por otra parte, es adecuado que el ácido tereftálico o su derivado que forma ésteres se use en una cantidad de 80% en moles o más y no más de 100% en moles, y preferiblemente 90% en moles o más y no más de 100% en moles, con respecto al 100% en moles del componente ácido dicarboxílico aromático. Es adecuado que el etilenglicol se usa en una cantidad de 80% en moles o más y no más de 100% en moles, y preferiblemente 90% en moles o más y no más de 100% en moles, con respecto al 100% en moles del componente glicol alifático. A continuación en la presente memoria se describe en detalle un ejemplo de elaboración del tereftalato de polietileno usando ácido tereftálico y etilenglicol.

Etapa de preparación de la lechada inicial

En primer lugar, en la elaboración del tereftalato de polietileno, se esterifican el ácido tereftálico y el etilenglicol. En concreto, se prepara una lechada que contiene ácido tereftálico y etilenglicol. Esta lechada contiene preferiblemente etilenglicol en una cantidad de 1,2 a 1,8 moles y más preferiblemente de 1,3 a 1,6 moles por mol de ácido tereftálico. Esta lechada se alimenta continuamente en una etapa de reacción de esterificación. Para el etilenglicol expuesto, se puede usar una parte del etilenglicol que ha sido destilado en el reactor y recuperado en la etapa de la reacción de esterificación o en la etapa de policondensación en fase líquida como se ha descrito anteriormente.

Etapa de reacción de esterificación

Como etapa de reacción de esterificación es preferible un método en el que la reacción de esterificación se realiza en una etapa mientras el producto de reacción se recircula de forma natural por gravedad en un reactor de esterificación, o un método en el que dos o más reactores de esterificación están conectados entre sí en serie y se

realiza una reacción de esterificación de forma similar mientras se recircula el producto de forma natural por gravedad. En todos estos métodos, la reacción de esterificación se realiza en una condición en la que el etilenglicol se lleva a reflujo mientras que se elimina el agua formada en la reacción de esterificación fuera del reactor o de los reactores de esterificación mediante una columna de rectificación. Con respecto a la condición de la reacción en la que la esterificación se realiza continuamente en una etapa mientras se recircula el producto de la reacción de forma natural por gravedad, en general, es preferible que la reacción se realice en una condición en la que la temperatura de reacción sea de 240 a 280°C y que la presión de la reacción sea de presión atmosférica a 0,3 MPa. Aunque la temperatura de reacción de la etapa de esterificación puede realizarse en primer lugar en una región de baja temperatura en este intervalo, la temperatura final de la reacción de esterificación se regula preferiblemente de 250 a 279°C, más preferiblemente de 265 a 276°C y lo más preferiblemente de 273 a 275°C. La "temperatura final de la reacción de esterificación" como se denomina en la presente memoria se refiere a la temperatura de la reacción en el momento de finalización de la etapa de reacción de esterificación.

En esta etapa de reacción de esterificación, se usan etilenglicol y ácido tereftálico de forma que la relación molar entre el etilenglicol y el ácido tereftálico es de 1,2 a 1,8 y preferiblemente de 1,3 a 1,6. Cuando la elaboración se realiza en un sistema en continuo, es preferible, como se ha descrito anteriormente, que se prepare con antelación una lechada que contenga el etilenglicol y el ácido tereftálico y que la relación molar de la lechada expuesta se ajuste de forma que se encuentre en el intervalo precedente. Cuando la elaboración se realiza en un sistema por lotes, es preferible que la relación molar se regule de forma que se encuentre en el intervalo precedente incluyendo el etilenglicol o el ácido tereftálico que deba ser añadido a lo largo de la reacción de esterificación además del etilenglicol y el ácido tereftálico presente en el reactor al principio de la reacción de esterificación. Realizando la reacción de esterificación en este intervalo de relación molar, se hace fácil controlar en un intervalo prefijado el valor de viscosidad intrínseca o un valor del número de grupos carboxilo terminales del tereftalato de polietileno policondensado en estado fundido como se describe a continuación.

En esta etapa de reacción de esterificación, es adecuado realizar la reacción de forma que la tasa de la reacción de esterificación sea de 90% o más, preferiblemente 90% o más y no más de 100%, más preferiblemente 95% o más y no más de 100% y todavía más preferiblemente 97% o más y no más de 100%. Ajustando la temperatura de reacción y la relación de reflujo del etilenglicol en el momento de esta reacción de esterificación, es posible controlar el número de grupos carboxilo terminales del tereftalato de polietileno obtenido mediante la reacción de policondensación en estado fundido. Además, cuando se sale de estos intervalos de condición, es posible que la viscosidad intrínseca no pueda aumentar en la etapa de policondensación en fase líquida posterior.

Mediante esta etapa de esterificación, se obtiene un producto de la reacción de esterificación (oligómero de tereftalato de etileno) del ácido tereftálico y etilenglicol. El grado de polimerización de este oligómero de tereftalato de etileno es preferiblemente de 3 a 12, más preferiblemente de 4 a 10 y lo más preferiblemente de 6 a 10. El oligómero de tereftalato de etileno obtenido en la etapa de reacción de esterificación anterior se alimenta subsiguientemente en una etapa de policondensación (policondensación en fase líquida). El grado de polimerización del oligómero de tereftalato de etileno puede ser controlado ajustando adecuadamente la relación molar etilenglicol/ácido tereftálico, el tiempo de la reacción de esterificación, la presión de reacción y el tiempo de reacción anteriores, ajustando de este modo la velocidad de esterificación de la reacción. Cuando se supera el intervalo del grado de polimerización de este oligómero de tereftalato de etileno, es posible que la viscosidad intrínseca no aumente en la etapa de policondensación en fase líquida posterior.

Etapa de policondensación en fase líquida

A continuación, en la etapa de policondensación en fase líquida, el oligómero de tereftalato de etileno obtenido en la etapa de reacción de esterificación es policondensado en presencia del catalizador de policondensación anterior durante el calentamiento a la temperatura del punto de fusión de tereftalato de polietileno o superior y no mayor que la temperatura de descomposición del tereftalato de polietileno (generalmente de 240 a 280°C) a presión reducida. Es deseable que esta reacción de policondensación se realice mientras se destila el etilenglicol sin reaccionar y el etilenglicol generado por la policondensación fuera del reactor.

La etapa de policondensación en fase líquida se puede realizar en un único tanque o puede realizarse de forma fraccionada en varios tanques. Por ejemplo, cuando la etapa de policondensación en fase líquida se realiza en dos etapas, la reacción de policondensación en un primer tanque se realiza en una condición en la que la temperatura de reacción es de 245 a 290°C, y preferiblemente de 260 a 280°C, y la presión de reacción es de 100 a 1 kPa y preferiblemente de 50 a 2 kPa. La reacción de policondensación en un segundo tanque final se realiza en una condición en la que la temperatura de reacción es de 265 a 300°C, y preferiblemente de 270 a 290°C, y la presión de reacción es generalmente de 1.000 a 10 Pa y preferiblemente de 500 a 30 Pa. Ajustando adecuadamente la temperatura de la reacción de policondensación, la presión de la reacción de policondensación y el tiempo de la reacción de policondensación, se controla la viscosidad intrínseca del tereftalato de polietileno policondensado en fase fundida de forma que esté dentro del intervalo anterior. Por otra parte, el tiempo de reacción de la etapa de policondensación es preferiblemente no más de 240 minutos y más preferiblemente no más de 200 minutos, en cuanto al tiempo de residencia en el tanque de la reacción de policondensación. El tereftalato de polietileno se puede elaborar entonces usando el catalizador de policondensación anterior.

El tereftalato de polietileno obtenido en esta etapa de policondensación se enfría generalmente mientras se extrusiona en estado fundido y a continuación se corta para obtener tereftalato de polietileno granular (fragmentado). Es necesario que el tereftalato de polietileno resultante tenga una viscosidad intrínseca VI correspondiente al intervalo de 0,48 a 0,53 dL/g y un número de grupos carboxilo terminales correspondiente en el intervalo de 17 a 22 mmoles/kg. Cuando la viscosidad intrínseca es menos que el límite inferior de este intervalo, se produce un problema de deformación o descomposición pulverulenta del fragmento en el momento de la conducción del fragmento de tereftalato de polietileno o en la etapa de policondensación en fase sólida, o el problema de que el tiempo de la reacción de policondensación en fase sólida se hace largo lo que produce una disminución de la productividad. Por esta razón, es preferible que la viscosidad intrínseca del tereftalato de polietileno sea tan elevada como sea posible. Pero cuando la viscosidad intrínseca excede el límite superior del intervalo anterior, se produce un problema porque las cantidades de acetaldehído y del trimero tricíclico en el tereftalato de polietileno después de la polimerización en fase sólida y en el artículo moldeado de tereftalato de polietileno son elevadas. Además, cuando el número de grupos carboxilo terminales es menor que el límite inferior del intervalo anterior, el contenido de acetaldehído en el artículo moldeado de tereftalato de polietileno es elevado; y cuando el número de grupos carboxilo terminales supera el límite superior del intervalo anterior, el contenido de trimero cíclico es elevado.

Además, en la reacción de policondensación, se puede añadir un estabilizador con fósforo, tal como fosfato de trimetilo, en una etapa arbitraria en la elaboración del tereftalato de polietileno, en el momento en que sea necesario. Además, se pueden mezclar con el tereftalato de polietileno un antioxidante, un absorbente de luz ultravioleta, un retardador de llama, un abrillantador fluorescente, un agente mateante, un agente ortocromático, un agente desespumante y otros aditivos o similares. Por otra parte, para el objetivo de aumentar y activar el color del tereftalato de polietileno resultante, también se pueden añadir en el reactor en la etapa de elaboración del tereftalato de polietileno, un pigmento azul orgánico tal como azocompuestos, compuestos de trifenilmetano, compuestos de quinolina, compuestos de antraquinona y compuestos de ftalocianina, un colorante inorgánico azul u otro agente ortocromático.

25 Etapa de policondensación en fase sólida

En la invención, es necesario que el tereftalato de polietileno obtenido en la etapa de policondensación en fase líquida anterior se proporcione posteriormente para la policondensación en fase sólida. El tereftalato de polietileno granular para ser alimentado en la etapa de policondensación en fase sólida puede ser alimentado en la etapa de policondensación en fase sólida después de una cristalización preliminar calentando previamente a una temperatura inferior a la temperatura a la que se realiza la etapa de policondensación en fase sólida.

Esta etapa de cristalización preliminar se puede realizar calentando el tereftalato de polietileno granular en estado seco generalmente a una temperatura de 120 a 200°C, y preferiblemente de 130 a 180°C durante entre un minuto a 4 horas. Además, dicha cristalización preliminar también puede realizarse calentando el tereftalato de polietileno a una temperatura de 120 a 200°C durante un minuto o más en una atmósfera con vapor de agua, una atmósfera de gas inerte que contiene vapor de agua, una atmósfera de aire que contiene vapor de agua o con circulación de dicho gas. El tiempo de calefacción es preferiblemente de un minuto y no más de 20 horas, más preferiblemente de 30 minutos o más y no más de 10 horas, y lo más preferiblemente de una hora o más y no más de 8 horas.

Es preferible, que el tereftalato de polietileno cristalizado preliminarmente tenga un grado de cristalización de 20 a 50%. Por otra parte, una reacción denominada de policondensación en fase sólida no procede mediante esta cristalización preliminar, y la viscosidad intrínseca del tereftalato de polietileno cristalizado preliminarmente es esencialmente la misma que la viscosidad intrínseca del tereftalato de polietileno después de la policondensación en fase líquida. La diferencia entre la viscosidad intrínseca del tereftalato de polietileno cristalizado preliminarmente y la viscosidad intrínseca del tereftalato de polietileno antes de la cristalización preliminar generalmente no es más de 0,06 dL/g. Con respecto al grado de cristalización del tereftalato de polietileno, como se sabe que la densidad en un estado completamente cristalino y la densidad en un estado completamente amorfo son 1,501 g/cm³ y 1,335 g/cm³ respectivamente, el grado de cristalización se puede calcular midiendo la gravedad específica de la muestra de tereftalato de polietileno resultante mediante un tubo de gradiente de densidad, etc.

La etapa de policondensación en fase sólida se compone al menos de una etapa y la temperatura de reacción es de 190 a 230°C, preferiblemente de 195 a 225°C y más preferiblemente de 200 a 225°C. Es deseable que la etapa de policondensación en fase sólida se realice en una atmósfera de gas inerte de nitrógeno, argón o dióxido de carbono gaseoso u otros en una condición tal que la presión de reacción sea de 200 kPa a 1 kPa, preferiblemente de presión atmosférica a 10 kPa porque se puede eliminar la descomposición por oxidación. Es deseable usar gas nitrógeno, más barato, como gas inerte.

El tereftalato de polietileno granular obtenido mediante dicha etapa de policondensación en fase sólida puede someterse a tratamiento con agua si es necesario. Este tratamiento con agua se puede realizar poniendo en contacto el tereftalato de polietileno granular con agua, vapor de agua, un gas inerte o aire que contienen vapor de agua.

Es necesario que la viscosidad intrínseca VI del tereftalato de polietileno granular así obtenido sea de 0,70 a 0,86 dL/g. Además, el tereftalato de polietileno después de la policondensación en fase sólida tiene un número de grupos carboxilo terminales de menos de 15 mmoles/kg. El número de grupos carboxilo terminales es más preferiblemente de 0 o más y menos de 15 mmoles/kg y se prefiere adicionalmente que sea de 5 a 12 mmoles/kg. El procedimiento de elaboración de tereftalato de polietileno que incluye la etapa de reacción de esterificación, la etapa de policondensación en fase líquida y la etapa de policondensación en fase sólida anteriores se puede realizar en cualquiera de un sistema en lotes, un sistema semicontinuo o un sistema continuo. Es preferible que la viscosidad intrínseca del tereftalato de polietileno después de la policondensación en fase sólida no sea menor que 0,70 dL/g porque es posible que la resistencia del artículo moldeado de tereftalato de polietileno obtenido por moldeado en estado fundido del tereftalato de polietileno pueda hacerse insuficiente, o porque es posible que se produzca blanqueamiento de la apariencia en aplicaciones que requieren transparencia como en una botella o similar. Por otra parte, es preferible que la viscosidad intrínseca no exceda de 0,86 dL/g porque es posible que el artículo moldeado de tereftalato de polietileno pierda resistencia y se vuelva frágil, o porque es posible que la velocidad de cristalización se haga lenta. Además, no es preferible que el número de grupos carboxilo terminales del tereftalato de polietileno después de la policondensación en fase sólida sea de 15 mmoles/kg o más porque es posible que el contenido de trímero cíclico pueda aumentar. Con el objetivo de regular el número de grupos carboxilo terminales del tereftalato de polietileno después de la policondensación en fase sólida a menos de 15 mmoles/kg, es importante que en la etapa de policondensación en fase líquida se obtenga un tereftalato de polietileno policondensado en estado fundido que tenga la viscosidad intrínseca y el número de grupos carboxilo terminales indicados anteriormente y que la etapa de policondensación en fase sólida se realice en atmósfera de gas inerte a una temperatura en el intervalo indicado anteriormente y a una presión en el intervalo indicado anteriormente.

Por otra parte, en las tecnologías de la presente solicitud, se añade un compuesto que contiene al menos un átomo de sodio, potasio y cesio al tereftalato de polietileno hasta que se moldea en una concentración de 2 a 25 ppm en cuanto a dicho átomo metálico en el tereftalato de polietileno. Otras sales metálicas distintas de las de sodio, potasio o cesio no tienen esencialmente un efecto de reducción del contenido de acetaldehído. Incluso si se usa una sal de sodio, una sal de potasio o una sal de cesio, cuando la concentración de dicho átomo metálico en el tereftalato de polietileno es menor de 2 ppm, no se produce esencialmente el efecto de reducción de contenido de acetaldehído; y cuando dicha sal metálica se añade en una cantidad que supera 25 ppm, se producen anomalías de moldeo, tal como la generación de material extraño en el artículo moldeado de tereftalato de polietileno. En el procedimiento habitual de elaboración de tereftalato de polietileno, como la cantidad de sal metálica cargada en el momento de la adición está contenida en el tereftalato de polietileno como tal, teniendo en cuenta este punto, la cantidad de adición en el momento de la elaboración se puede calcular de forma que el tereftalato de polietileno resultante contenga de 2 a 25 ppm de átomo metálico. Con el fin de que contenga la cantidad indicada anteriormente de al menos un átomo de sodio, de potasio o de cesio en el tereftalato de polietileno, se prefiere añadir al menos una sal metálica elegida entre el grupo que consiste en acetatos, carbonatos y sulfatos. De estos se prefieren los acetatos, principalmente se prefiere que se use el acetato de sodio, el acetato de potasio o el acetato de cesio.

Como método de adición concreto de dicha sal metálica de sodio, potasio o cesio, aunque la sal metálica se puede añadir en cualquier etapa arbitraria del procedimiento de elaboración de tereftalato de polietileno, cuando se añade la sal metálica en la etapa de policondensación en fase líquida, es posible que se pueda generar un deterioro del color del tereftalato de polietileno o una reducción en la reacción de policondensación, y esto es no preferible. Además, cuando la sal metálica se añade directamente en forma de polvo en el tiempo de moldeo en estado fundido, no solo es posible que la cantidad de adhesivo se pueda hacer no uniforme, sino que también es posible que la operación se vuelva complicada. Teniendo en consideración estos puntos, se enumera preferiblemente un método para poner en contacto con una disolución que contiene una sal metálica después de la etapa de policondensación en fase sólida. Además, como disolución que contiene la sal metálica, aunque se puede usar sin limitaciones un líquido capaz de disolver la sal metálica en él a una concentración adecuada, es preferible una disolución porque su solubilidad es elevada y un disolvente está disponible fácilmente. Además, como método para poner en contacto se puede usar cualquier método de un sistema por lotes o un sistema continuo. Cuando se emplea un sistema por lotes, se puede mencionar un método en el que una disolución de dicha sal metálica y el tereftalato de polietileno después de finalizar la policondensación en fase sólida se cargan en un dispositivo de procesamiento y se ponen en contacto mutuamente. Alternativamente, cuando se emplea un sistema continuo, se puede mencionar un método en el que una disolución acuosa de dicha sal metálica se alimenta continuamente a contracorriente o concurrentemente y se pone en contacto con el tereftalato de polietileno, o un método en el que la disolución se pulveriza sobre el tereftalato de polietileno. Además, un método en el que una disolución acuosa de dicha sal metálica se adhiere, seguido por secado a una temperatura adecuada es el más excelente.

Por otra parte, como el contenido de trímero cíclico y el contenido de acetaldehído en el tereftalato de polietileno se reducen generalmente en la etapa de policondensación en fase sólida, es posible hacerlo mediante un método de ajustar la viscosidad intrínseca VI después de la policondensación en estado fundido y antes de la policondensación en fase sólida o el acondicionamiento para la policondensación en fase sólida o similares. Por lo tanto, según el método para producir la invención, es posible regular el contenido de acetaldehído y el contenido de trímero cíclico en el tereftalato de polietileno obtenido por la policondensación en fase sólida a menos de 15 ppm y no más de 0,40% en peso respectivamente. El contenido de acetaldehído es preferiblemente no más de 8 ppm y más preferiblemente no más de 6 ppm. Además, el contenido de trímero cíclico es preferiblemente no más de 0,38% en

peso y más preferiblemente no más de 0,35% en peso. El "tereftalato de polietileno" como se denomina en la presente memoria incluye el tereftalato de polietileno inmediatamente después de ponerlo en contacto con la disolución que contiene la sal metálica definida anteriormente y un artículo moldeado hecho del tereftalato de polietileno obtenido mediante el método de moldeo por inyección anterior o también por otro método.

5 Otros

Por lo tanto, el tereftalato de polietileno obtenido mediante el método para producir la invención es excelente en color y transparencia y con bajo contenido de acetaldehído y contenido de Cy-3 y es útil como material de artículo moldeado para botellas y otras aplicaciones para bebidas. Es preferible que el tereftalato de polietileno se seque cuidadosamente antes de elaborar el artículo moldeado y es preferible que el secado se realice a una temperatura de 120 a 180°C en una atmósfera de aire o una atmósfera de gas inerte o con circulación de un gas inerte.

Se puede obtener un artículo moldeado del tipo tubo de ensayo que tenga un diámetro exterior de 28 mm, un diámetro interior de 19 mm, una longitud de 136 mm y un peso de 56 g, preparando un molde adecuado y moldeando el tereftalato de polietileno obtenido mediante el método para producir la invención a una temperatura de moldeo de 300°C. Su forma detallada es generalmente una forma cilíndrica hueca, un extremo de la cual está cerrada en una forma semiesférica. También es posible regular el contenido de acetaldehído y el contenido de trómero cíclico en el artículo moldeado del tipo tubo de ensayo a menos de 13 ppm y no más de 0,40% en peso respectivamente. Este es el mismo nivel que en el artículo moldeado de tereftalato de polietileno obtenido en una condición óptima usando un compuesto de germanio convencional.

A la vista de lo anterior, según la invención, es posible elaborar tereftalato de polietileno usando, como catalizador, un compuesto de titanio que es más barato que el compuesto de germanio y que no presenta peligros para la higiene en comparación con un compuesto de antimonio o un compuesto de aluminio. El tereftalato de polietileno expuesto es idóneo para la elaboración de un artículo moldeado que tenga un contenido de acetaldehído bajo y un contenido de trómero cíclico bajo comparable a los del tereftalato de polietileno que se obtiene usando un compuesto de germanio como catalizador de policondensación. Este hecho es muy valioso para la industria.

25 Ejemplos

La invención se describe a continuación con más detalle con referencia a los ejemplos. Las evaluaciones analíticas en los ejemplos y ejemplos comparativos respectivos se realizaron de la siguiente forma.

(1) Viscosidad intrínseca (VI):

Se disolvió con calentamiento una muestra de 0,6 g de tereftalato de polietileno en 50 cc de o-clorofenol y a continuación se enfrió bruscamente, obteniendo de este modo una disolución en o-clorofenol de tereftalato de polietileno. Se calculó la viscosidad intrínseca a partir de la viscosidad en disolución de la disolución expuesta, medida en una condición de temperatura de 35°C usando un viscosímetro de Ubbelohde.

(2) Número de grupos carboxilo terminales (CT)

Se pulverizó una muestra de tereftalato de polietileno se pulverizó y se pesó de forma precisa y a continuación se disolvió en alcohol bencílico, seguido de valoración por neutralización con hidróxido de potasio. El valor titulado se redujo a un valor numérico por unidad de peso de tereftalato de polietileno, calculando de esta forma el número de grupos carboxilo terminales.

(3) Contenido en acetaldehído (AA):

Se liofilizó una muestra de tereftalato de polietileno, se cargó en un frasco y se mantuvo a 150°C durante 60 minutos. A continuación, se analizó el gas en el frasco mediante cromatografía de gases en cabeza de columna, calculando de este modo el contenido en AA.

(4) Análisis de las concentraciones contenidas de átomos de metal y de átomos de fósforo.

Se colocó una muestra de lechada del catalizador de policondensación en un microscopio de barrido electrónico (SEM, modelo S570 de Hitachi Instruments Service Co., Ltd.). La muestra se analizó cuantitativamente mediante un microanalizador de rayos X por dispersión de energía (XMA, modelo EMAX-7000 de Horiba) conectado con un SEM, calculando de este modo la concentración de átomos de titanio y la concentración de átomos de fósforo en la muestra de catalizador de policondensación.

Con respecto a la concentración del metal catalizador en el tereftalato de polietileno, se fundió con calentamiento una muestra granular en una placa de aluminio, a partir de la cual se preparó a continuación un artículo moldeado que tenía un plano mediante una prensa de compresión, y el artículo moldeado se analizó cuantitativamente mediante un dispositivo de rayos X (modelo 3270E de Rigaku Denki Kogyo Co., Ltd.).

(5) Contenido de trómero cíclico (Cy-3):

Se pulverizó una muestra de tereftalato de polietileno mediante un pulverizador, a continuación se pesó una cantidad fija de ella y la muestra pesada se enfrió bruscamente con una pequeña cantidad de una disolución mezcla de hexafluoroisopropanol/cloroformo y se diluyó con cloroformo en una concentración fija (50 g/L). A continuación, esta disolución se sometió a cromatografía por permeación de gel (GPC, modelo ALC/GPC de Waters), detectando de este modo los picos de los componentes que aparecen en la región de bajo peso molecular. Por otra parte, el trímero cíclico (Cy-3) en el tereftalato de polietileno se cuantificó basándose en una curva de calibración determinada a partir de una muestra patrón de Cy-3.

(6) Grado de polimerización del oligómero

Se tomó una muestra del producto de la reacción de esterificación obtenida en la etapa de esterificación y se midió la cantidad de grupos carboxilo terminales medida mediante el método de Maurice *et al.* [*Anal. Chim. Acta*, 22, página 363 (1960)]. A continuación, la muestra del producto de la reacción de esterificación se disolvió en hexafluoroisopropanol y en esta disolución se analizó cuantitativamente la cantidad de grupos hidroxilo terminales usando RMN de ^{13}C . Además, se determinó el peso molecular medio en número a partir de ambas cantidad de grupos hidroxilo terminales y se redujo a un grado de polimerización.

(7) Análisis del contenido de átomos del metal alcalino en el tereftalato de polietileno

Una muestra de tereftalato de polietileno se añadió en una disolución de o-cloroformo al 1% en peso a la que se le añadió a continuación una cantidad doble de una disolución acuosa de ácido clorhídrico al 0,5% en moles, seguido por agitación y extracción. Se analizó y se cuantificó una disolución de la fase acuosa resultante mediante un fotómetro de absorción atómica modelo Z-2300 de Hitachi High Technologies Corporation.

Ejemplo de referencia 1

En un tanque de preparación del catalizador equipado con un agitador, un conducto de circulación de nitrógeno y una unidad de calentamiento, se cargaron 21 partes en peso de etilenglicol, a las que se le añadieron a continuación gradualmente 0,023 partes en peso de ácido acético y 0,162 partes en peso de tetrabutóxido de titanio mientras se mezclaba y se agitaba. El tanque de preparación del catalizador se mantuvo a 50°C durante 2 horas para obtener una disolución transparente del compuesto de titanio en etilenglicol. Esta disolución se denomina en la parte siguiente de la presente memoria "disolución TBT/EG". Como resultado de medir la concentración de titanio en esta disolución TBT/EG por fluorescencia de rayos X, se encontró que el contenido de titanio era de 1,0% en peso.

Además, en un tanque de preparación del catalizador separado equipado con un agitador, un conducto de circulación de nitrógeno y una unidad de calentamiento, se cargaron 17,57 partes en peso de etilenglicol y se calentaron a 120°C con agitación, a las que se añadieron 0,147 partes en peso de fosfato de mono-n-butilo. Los contenidos se mezclaron para su disolución con calentamiento y agitación. En el tanque de preparación del catalizador expuesto se añadió gradualmente toda la disolución TBT/EG preparada previamente. A continuación, la mezcla se agitó y se mantuvo a una temperatura de 120°C durante una hora, completando de esta forma la reacción entre el compuesto de titanio y el compuesto de fósforo. El producto de reacción expuesto estaba presente como un precipitado fino en un estado turbio. Esta disolución se denomina "disolución del catalizador en TBMBP" en la parte siguiente de la presente memoria. El precipitado fino se separó de una parte de esta disolución y se purificó y, como resultado de varios análisis, se confirmó que este precipitado fino es un compuesto representado por la fórmula general (I) y un compuesto en el que R_1 es un grupo n-butilo.

Ejemplo 1

En un reactor de mezcla completa en el que se mantenían una media de 450 partes en peso por hora de un oligómero de tereftalato de etileno, se alimentó, de forma continua con agitación en atmósfera de nitrógeno, una lechada preparada mezclando 358 partes en peso por hora de ácido tereftálico de alta pureza y 190 partes en peso por hora de etilenglicol en una condición mantenida a 274,5°C a presión atmosférica. La reacción de esterificación se completó para un tiempo de permanencia en el reactor teórico de 4 horas, destilando el agua generada en la reacción de esterificación y el etilenglicol fuera del reactor. En este momento, la tasa de esterificación calculada a partir de la cantidad de agua generada en la reacción de esterificación fue de 98% o más y el grado de polimerización del oligómero de tereftalato de etileno formado fue de aproximadamente 5 a 9.

450 partes en peso del oligómero de tereftalato de etileno obtenido en esta reacción de esterificación se transfirió sucesivamente en un tanque de reacción de policondensación, y 4 partes en peso por hora de la disolución de catalizador en TBMBP preparado en el ejemplo de referencia 1 se cargaron como catalizador de policondensación en el tanque. La reacción de policondensación se realizó en estado fundido manteniendo la temperatura de reacción y la presión de reacción en el tanque de reacción de policondensación a 276,5°C y 60 Pa respectivamente, y eliminando el agua generada en la reacción de policondensación y el etilenglicol fuera del tanque de reacción de policondensación. En este momento, el tiempo de permanencia en el tanque de reacción de policondensación era de 180 minutos. A continuación, el producto de reacción en el tanque de reacción de policondensación se extrusionó de forma continua en un estado de hilo a partir de la sección de descarga, se enfrió con agua y a continuación se cortó para obtener un tereftalato de polietileno granular con un tamaño de aproximadamente 3 mm. Este tereftalato de

polietileno (tereftalato de polietileno policondensado en estado fundido) tenía una VI de 0,492 dL/g y un número de grupos carboxilo terminales de 17 mmoles/kg.

5 Este tereftalato de polietileno policondensado en estado fundido se cristalizó con circulación de nitrógeno a 160°C durante 5 horas y se secó. Subsiguientemente, el tereftalato de polietileno cristalizado se cargó en un dispositivo de policondensación en fase sólida del tipo mezcladora de tambor y se sometió a una reacción de policondensación en fase sólida a una presión reducida de 0,13 kPa y 225°C durante 27 horas. Usando este tereftalato de polietileno después de finalizar la policondensación en fase sólida (tereftalato de polietileno policondensado en fase sólida), se obtuvo un artículo moldeado siguiendo el método siguiente.

10 Se secaron 5 kg de tereftalato de polietileno usando un secador de tipo placa durante 5 horas o más en una condición a una temperatura de 160°C a presión atmosférica en una corriente de nitrógeno. El tereftalato de polietileno seco se moldeó por inyección en un artículo moldeado del tipo tubo de ensayo cilíndrico que tenía un diámetro exterior de 28 mm, un diámetro interior de 19 mm, una longitud de 136 mm y un peso de 56 g mediante una máquina de moldeo por inyección (modelo FN-2000, elaborado por Nissei Plastic Industrial Co., Ltd.) con una temperatura del cilindro de 300°C y un número de revoluciones del tornillo de 160 rpm para un tiempo de presión primaria de 3,0 segundos a una temperatura del troquel de 10°C para un ciclo de 30 segundos. Teniendo en cuenta el problema de que se puede obtener una botella mediante moldeo por soplado de este artículo moldeado del tipo tubo de ensayo, este artículo moldeado de tipo tubo de ensayo se denomina "preforma moldeada".

15 En las tablas 1 y 2 se muestran la viscosidad intrínseca, el número de grupos carboxilo terminales, el contenido de átomos de Ti, el contenido de átomos de P, el contenido de átomos de K y otras propiedades materiales de cada una de las series de tereftalato de polietileno (tereftalato de polietileno policondensado en estado fundido y tereftalato de polietileno policondensado en fase sólida) y de la preforma moldeada.

Ejemplo 2

25 Se realizó una reacción de policondensación de la misma forma que en el ejemplo 1, excepto que en el ejemplo 1 la temperatura de la reacción de esterificación se cambió a 273,5°C, obteniendo de este modo un tereftalato de polietileno policondensado en estado fundido que tenía una VI de 0,489 dL/g y un número de grupos carboxilo terminales de 19 mmoles/kg. En las tablas 1 y 2 se muestran las propiedades materiales de cada uno de los tereftalato de polietileno policondensado en estado fundido, tereftalato de polietileno policondensado en fase sólida y de la preforma moldeada resultantes.

Ejemplo 3

30 Se realizó una reacción de policondensación de la misma forma que en el ejemplo 1, la temperatura de la reacción de esterificación se cambió a 273,0°C, obteniendo de este modo un tereftalato de polietileno policondensado en estado fundido que tenía una VI de 0,483 dL/g y un número de grupos carboxilo terminales de 22 mmoles/kg. En las tablas 1 y 2 se muestran las propiedades materiales de cada uno del tereftalato de polietileno policondensado en estado fundido, el tereftalato de polietileno policondensado en fase sólida y de la preforma moldeada resultantes.

Ejemplo 4

40 Se realizó una reacción de policondensación de la misma forma que en el ejemplo 1, excepto que en el ejemplo 1 la temperatura de la reacción de esterificación se cambió a 273,5°C y que la temperatura de la policondensación en estado fundido se cambió a 277,5°C, obteniendo de este modo un tereftalato de polietileno policondensado en estado fundido que tenía una VI de 0,520 dL/g y un número de grupos carboxilo terminales de 18 mmoles/kg. En las tablas 1 y 2 se muestran las propiedades materiales del tereftalato de polietileno policondensado en estado fundido, el tereftalato de polietileno policondensado en fase sólida y de la preforma moldeada resultantes.

Ejemplo comparativo 1

45 Se realizó una reacción de policondensación de la misma forma que en el ejemplo 1, excepto que en el ejemplo 1 la temperatura de la reacción de esterificación se cambió a 272,0°C, obteniendo de este modo un tereftalato de polietileno policondensado en estado fundido que tenía una VI de 0,491 dL/g y un número de grupos carboxilo terminales de 26 mmoles/kg. En las tablas 1 y 2 se muestran las propiedades materiales del tereftalato de polietileno policondensado en estado fundido, el tereftalato de polietileno policondensado en fase sólida y de la preforma moldeada resultantes.

Ejemplo comparativo 2

50 Se realizó una reacción de policondensación de la misma forma que en el ejemplo 1, excepto que en el ejemplo 1 la temperatura de la reacción de esterificación se cambió a 273,5°C y que la temperatura de policondensación en estado fundido se cambió a 278,3°C, obteniendo de este modo un tereftalato de polietileno policondensado en estado fundido que tenía una VI de 0,544 dL/g y un número de grupos carboxilo terminales de 17 mmoles/kg. En las

tablas 1 y 2 se muestran las propiedades materiales del tereftalato de polietileno policondensado en estado fundido, el tereftalato de polietileno policondensado en fase sólida y de la preforma moldeada resultantes.

Ejemplo 5

5 En un reactor de mezcla completa en el que se mantenían una media de 450 partes en peso por hora de un oligómero de tereftalato de etileno, se alimentó, de forma continua con agitación en atmósfera de nitrógeno, una lechada preparada mezclando 358 partes en peso por hora de ácido tereftálico de alta pureza y 190 partes en peso por hora de etilenglicol, en una condición mantenida a 274,5°C a presión atmosférica. La reacción de esterificación se completó para un tiempo de permanencia en el reactor teórico de 4 horas, destilando el agua generada en la reacción de esterificación y el etilenglicol fuera del reactor. En este momento, la tasa de esterificación calculada de la misma forma que en el ejemplo 1 fue de 98% o más y el grado de polimerización del oligómero de tereftalato de etileno formado fue de aproximadamente 5 a 9.

10 450 partes en peso del oligómero de tereftalato de etileno obtenido en esta reacción de esterificación se transfirió sucesivamente en un tanque de reacción de policondensación, y 4 partes en peso por hora de la disolución de catalizador en TBMBP preparada en el ejemplo de referencia 1 se cargaron como catalizador de policondensación en el tanque. La reacción de policondensación se realizó en estado fundido manteniendo la temperatura de reacción y la presión de reacción en el tanque de reacción de policondensación a 276,5°C y 60 Pa respectivamente, y eliminando el agua generada en la reacción de policondensación y el etilenglicol fuera del tanque de reacción de policondensación. En este momento, el tiempo de permanencia en el tanque de reacción de policondensación era de 180 minutos. A continuación, el producto de reacción en el tanque de reacción de policondensación se extrusionó de forma continua en un estado de hilo a partir de la sección de descarga, se enfrió con agua y a continuación se cortó para obtener un tereftalato de polietileno granular con un tamaño de aproximadamente 3 mm. Este tereftalato de polietileno policondensado en estado fundido tenía una VI de 0,492 dL/g y un número de grupos carboxilo terminales de 17 mmoles/kg.

15 Este tereftalato de polietileno policondensado en estado fundido se cristalizó con circulación de nitrógeno a 160°C durante 5 horas y se secó. Subsiguientemente, el tereftalato de polietileno cristalizado se cargó en un dispositivo de policondensación en fase sólida del tipo mezcladora de tambor y se sometió a una reacción de policondensación en fase sólida a una presión reducida de 0,13 kPa y 225°C durante 27 horas. Se añadió una disolución acuosa de acetato de potasio en el tereftalato de polietileno resultante por pulverización de forma que el contenido de átomos de potasio en el tereftalato de polietileno era de 8 ppm. A continuación se realizó un secado para obtener un tereftalato de polietileno policondensado en fase sólida. Posteriormente se obtuvo un artículo de preforma moldeada de la misma forma que en el ejemplo 1.

20 En las tablas 1 y 2 se muestran la viscosidad intrínseca, el número de grupos carboxilo terminales, el contenido de átomos de Ti, el contenido de átomos de P, el contenido de átomos de K y otras propiedades materiales de cada una de las series de tereftalato de polietileno (tereftalato de polietileno policondensado en estado fundido y tereftalato de polietileno policondensado en fase sólida) y de la preforma moldeada.

Ejemplo 6

25 Se realizó una reacción de policondensación de la misma forma que en el ejemplo 5, excepto que en el ejemplo 5 la temperatura de la reacción de esterificación se cambió a 273,5°C, obteniendo de este modo un tereftalato de polietileno policondensado en estado fundido que tenía una VI de 0,489 dL/g y un número de grupos carboxilo terminales de 19 mmoles/kg. En las tablas 1 y 2 se muestran las propiedades materiales de cada uno del tereftalato de polietileno policondensado en estado fundido, el tereftalato de polietileno policondensado en fase sólida y de la preforma moldeada resultantes.

Ejemplo 7

30 Se realizó una reacción de policondensación de la misma forma que en el ejemplo 5, excepto que en el ejemplo 5 la temperatura de la reacción de esterificación se cambió a 273,0°C, obteniendo de este modo un tereftalato de polietileno policondensado en estado fundido que tenía una VI de 0,483 dL/g y un número de grupos carboxilo terminales de 22 mmoles/kg. En las tablas 1 y 2 se muestran las propiedades materiales de cada uno del tereftalato de polietileno policondensado en estado fundido, el tereftalato de polietileno policondensado en fase sólida y de la preforma moldeada resultantes.

Ejemplo 8

35 Se realizó una reacción de policondensación de la misma forma que en el ejemplo 5, excepto que en el ejemplo 5 la temperatura de la reacción de esterificación se cambió a 274,9°C, obteniendo de este modo un tereftalato de polietileno policondensado en estado fundido que tenía una VI de 0,494 dL/g y un número de grupos carboxilo terminales de 15 mmoles/kg. En las tablas 1 y 2 se muestran las propiedades materiales de cada uno del tereftalato de polietileno policondensado en estado fundido, el tereftalato de polietileno policondensado en fase sólida y de la preforma moldeada resultantes.

Ejemplo 9

5 Se realizó una reacción de policondensación de la misma forma que en el ejemplo 5, excepto que en el ejemplo 5 la temperatura de la reacción de esterificación se cambió a 277,5°C, obteniendo de este modo un tereftalato de polietileno policondensado en estado fundido que tenía una VI de 0,520 dL/g y un número de grupos carboxilo terminales de 18 mmoles/kg. En las tablas 1 y 2 se muestran las propiedades materiales de cada uno del tereftalato de polietileno policondensado en estado fundido, el tereftalato de polietileno policondensado en fase sólida y de la preforma moldeada resultantes.

Ejemplos 10 y 11

10 En el ejemplo 9, la cantidad de disolución acuosa de acetato de potasio pulverizada se cambió, de forma que se tenía un valor del contenido de átomos de potasio en el tereftalato de polietileno como se muestra en la tabla 2 y, a continuación, se realizó un secado para obtener tereftalatos de polietileno policondensados en fase sólida. En las tablas 1 y 2 se muestran las propiedades materiales de cada uno del tereftalato de polietileno policondensado en estado fundido, el tereftalato de polietileno policondensado en fase sólida y de la preforma moldeada resultantes.

Ejemplos 12 y 13

15 En el ejemplo 9, se usó una disolución acuosa de acetato de sodio o una disolución acuosa de acetato de cesio en lugar de usar la disolución acuosa de acetato de potasio, la cantidad de pulverización se cambió de forma que se tuvo el contenido de átomos alcalinos en el tereftalato de polietileno que se muestra en la tabla 2 y, a continuación, se realizó un secado para obtener tereftalatos de polietileno policondensados en fase sólida. En las tablas 1 y 2 se muestran las propiedades materiales de cada uno del tereftalato de polietileno policondensado en estado fundido, el tereftalato de polietileno policondensado en fase sólida y de la preforma moldeada resultantes.

Ejemplo comparativo 3

25 Se realizó una reacción de policondensación de la misma forma que en el ejemplo 1, excepto que en el ejemplo 1 las condiciones se cambiaron como se indica a continuación. La temperatura de la reacción de esterificación se cambió de 274,5°C a 277,2°C; y en lugar de cargar 4 partes en peso por hora de la disolución de catalizador en TBMBP como catalizador de policondensación, se cargaron 6,8 partes en peso por hora de una disolución de 1% en peso de dióxido de germanio/disolución de etilenglicol, y 1 parte en peso por hora de una disolución en etilenglicol de ácido fosfórico (5,5% en peso con respecto a la concentración de fósforo). Además, la temperatura de la reacción de policondensación se cambió de 276,5°C a 277,0°C obteniendo de este modo un tereftalato de polietileno policondensado en estado fundido que tenía una VI de 0,510 dL/g y un número de grupos carboxilo terminales de 26 mmoles/kg. Finalmente, la policondensación en fase sólida se realizó a 220°C durante 23 horas, en lugar de realizarla a 225°C durante 27 horas. En las tablas 1 y 2 se muestran las propiedades materiales de cada uno del tereftalato de polietileno policondensado en estado fundido, el tereftalato de polietileno policondensado en fase sólida y de la preforma moldeada resultantes.

Tabla 1

| | Tipo de catalizador | Tereftalato de polietileno policondensado en estado fundido | | Tereftalato de polietileno policondensado en fase sólida | |
|------------|---------------------|---|--------------|--|--------------|
| | | VI (dL/g) | CT (mmol/kg) | VI (dL/g) | CT (mmol/kg) |
| Ejemplo 1 | TBMBP | 0,492 | 17 | 0,752 | - |
| Ejemplo 2 | TBMBP | 0,489 | 19 | 0,754 | - |
| Ejemplo 3 | TBMBP | 0,483 | 22 | 0,762 | - |
| Ejemplo 4 | TBMBP | 0,520 | 18 | 0,769 | - |
| Ejemplo 5 | TBMBP | 0,492 | 17 | 0,752 | 9,7 |
| Ejemplo 6 | TBMBP | 0,489 | 19 | 0,754 | 10,4 |
| Ejemplo 7 | TBMBP | 0,483 | 22 | 0,762 | 9,7 |
| Ejemplo 8 | TBMBP | 0,494 | 15 | 0,751 | 9,5 |
| Ejemplo 9 | TBMBP | 0,520 | 18 | 0,769 | 8,2 |
| Ejemplo 10 | TBMBP | 0,520 | 18 | 0,774 | 8,1 |

ES 2 378 403 T3

| | | | | | |
|-----------------------|------------------|-------|----|-------|------|
| Ejemplo 11 | TBMBP | 0,520 | 18 | 0,770 | 8,4 |
| Ejemplo 12 | TBMBP | 0,520 | 19 | 0,774 | 8,2 |
| Ejemplo 13 | TBMBP | 0,520 | 18 | 0,772 | 8,4 |
| Ejemplo comparativo 1 | TBMBP | 0,491 | 26 | 0,762 | - |
| Ejemplo comparativo 2 | TBMBP | 0,544 | 17 | 0,740 | - |
| Ejemplo comparativo 3 | GeO ₂ | 0,510 | 26 | 0,747 | 15,0 |

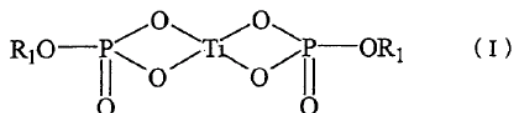
Tabla 2

| | Tereftalato de polietileno policondensado en fase sólida | | Metal alcalino (tipo) | Preforma moldeada | | |
|-----------------------|--|---------|-----------------------|-------------------|----------|------------------|
| | Ti (ppm) | P (ppm) | Contenido (ppm) | VI (dL/g) | AA (ppm) | Cy-3 (% en peso) |
| Ejemplo 1 | 0 | 13 | 0 (K) | 0,658 | 10,4 | 0,31 |
| Ejemplo 2 | 10 | 15 | 0 (K) | 0,661 | 12,7 | 0,33 |
| Ejemplo 3 | 8 | 14 | 0 (K) | 0,670 | 12,7 | 0,37 |
| Ejemplo 4 | 9 | 12 | 0 (K) | 0,691 | 10,9 | 0,35 |
| Ejemplo 5 | 9 | 13 | 8 (K) | 0,659 | 6,1 | 0,33 |
| Ejemplo 6 | 10 | 15 | 8 (K) | 0,665 | 6,5 | 0,29 |
| Ejemplo 7 | 8 | 14 | 8 (K) | 0,673 | 4,6 | 0,37 |
| Ejemplo 8 | 9 | 14 | 8 (K) | 0,657 | 5,8 | 0,26 |
| Ejemplo 9 | 9 | 12 | 8 (K) | 0,691 | 5,4 | 0,35 |
| Ejemplo 10 | 9 | 13 | 5,5 (K) | 0,698 | 7,1 | 0,36 |
| Ejemplo 11 | 9 | 13 | 2,5 (K) | 0,694 | 9,2 | 0,37 |
| Ejemplo 12 | 9 | 13 | 9 (Na) | 0,666 | 8,5 | 0,36 |
| Ejemplo 13 | 9 | 13 | 9 (Cs) | 0,668 | 7,3 | 0,34 |
| Ejemplo comparativo 1 | 10 | 14 | 0 | 0,680 | 12,2 | 0,41 |
| Ejemplo comparativo 2 | 9 | 15 | 0 | 0,663 | 17,5 | 0,61 |
| Ejemplo comparativo 3 | 0* | 20 | 0 | 0,689 | 9,7 | 0,39 |

* Aunque el contenido de átomos de Ti fue de 0 ppm, el contenido de átomos de Ge fue de 55 ppm.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Un método para producir tereftalato de polietileno que incluye una etapa de realizar la policondensación en estado fundido usando un compuesto representado por la siguiente fórmula general (I) como catalizador de policondensación para obtener un tereftalato de polietileno policondensado en estado fundido que tiene una viscosidad intrínseca de 0,48 a 0,53 dL/g y un número de grupos carboxilo terminales de 14 a 22 mmoles/kg; y una etapa adicional de policondensación en fase sólida del tereftalato de polietileno policondensado en estado fundido para obtener un tereftalato de polietileno policondensado en fase sólida que tiene una viscosidad intrínseca de 0,70 a 0,86 dL/g:



- 10 en el que R₁ representa un grupo alquilo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, y en el que el tereftalato de polietileno policondensado en fase sólida tiene un número de grupos carboxilo terminales de menos de 15 mmoles/kg, y de 2 a 25 ppm de al menos un átomo elegido entre el grupo que consiste en sodio, potasio y cesio están contenidas en el tereftalato de polietileno policondensado en fase sólida.
- 15 2.- El método para producir tereftalato de polietileno según la reivindicación 1, en el que el contenido de átomos de titanio en el tereftalato de polietileno policondensado en fase sólida es de 1 a 50 ppm.
- 3.- El método para producir tereftalato de polietileno según la reivindicación 1, en el que la etapa de policondensación en estado fundido incluye una etapa de reacción de esterificación, y la tasa de la reacción de esterificación en la etapa de reacción de esterificación es de 90% o más.
- 20 4.- El método para producir tereftalato de polietileno según la reivindicación 1, en el que la etapa de policondensación en estado fundido incluye una etapa de reacción de esterificación, y la temperatura final de la reacción de esterificación es la etapa de reacción de esterificación es de 250 a 279°C.
- 5.- El método para producir tereftalato de polietileno según la reivindicación 1, en el que la etapa de policondensación en estado fundido incluye una etapa de reacción de esterificación, y el grado de polimerización de un oligómero de tereftalato de etileno obtenido en la reacción de esterificación es de 3 a 12.
- 25 6.- El método para producir tereftalato de polietileno según la reivindicación 1, en el que la etapa de policondensación en estado fundido incluye una etapa de reacción de esterificación que usa etilenglicol y ácido tereftálico como materiales iniciales, y la relación molar etilenglicol/ácido tereftálico usada en la etapa de reacción de esterificación es de 1,2 a 1,8.
- 30 7.- El método para producir tereftalato de polietileno según la reivindicación 1, en el que el contenido de átomos de titanio en el tereftalato de polietileno policondensado en fase sólida es de 5 a 25 ppm.
- 8.- El método para producir tereftalato de polietileno según la reivindicación 1, en el que, conteniendo al menos un átomo elegido entre el grupo que consiste en sodio, potasio y cesio en el tereftalato de polietileno policondensado en fase sólida, se añade al menos una sal metálica elegida entre el grupo que consiste en acetatos, carbonatos y sulfatos en una etapa arbitraria del procedimiento de elaboración del tereftalato de polietileno.
- 35 9.- El método para producir tereftalato de polietileno según la reivindicación 1, en el que, conteniendo al menos un átomo elegido entre el grupo que consiste en sodio, potasio y cesio en el tereftalato de polietileno policondensado en fase sólida, una disolución acuosa de una sal que contiene dicho átomo se pone en contacto con el tereftalato de polietileno policondensado en fase sólida.