

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 572**

51 Int. Cl.:
B01J 31/22 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
B01J 32/00 (2006.01)
C08G 63/85 (2006.01)
C08G 63/183 (2006.01)
B01J 31/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07724837 .5**
96 Fecha de presentación: **03.05.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2012922**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.01.2009**

54 Título: **Catalizador para la preparación de poliésteres, uso del catalizador para la preparación de poliésteres así como poliésteres obtenidos usando el catalizador**

30 Prioridad:
03.05.2006 DE 102006020558

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.11.2012

73 Titular/es:
LURGI ZIMMER GMBH (100.0%)
LURGIALLEE 5
60295 FRANKFURT AM MAIN, DE

72 Inventor/es:
OTTO, BRIGITTA

74 Agente/Representante:
MILTENYI, Peter

ES 2 390 572 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

Catalizador para la preparación de poliésteres, uso del catalizador para la preparación de poliésteres así como poliésteres obtenidos usando el catalizador

5 La presente invención se refiere a un catalizador adecuado para la preparación de poliésteres, a su uso así como a un procedimiento de preparación usando el catalizador.

Estado de la técnica

10 La preparación de poliésteres se realiza en general de manera que se hace reaccionar un diol con un ácido dicarboxílico o un éster de ácido dicarboxílico de bajo peso molecular, por ejemplo un éster dimetílico, para dar el correspondiente éster de ácido dicarboxílico que se policondensa a temperaturas crecientes y presión reducida en una o varias etapas. Para la esterificación y/o la transesterificación y policondensación se usan diversos catalizadores según en cada caso la elección de los dioles o ácidos dicarboxílicos o ésteres de ácidos dicarboxílicos.

15 De manera habitual se usa, a este respecto, un catalizador que comprende cationes metálicos polivalentes que pueden formar complejos de transición con los grupos funcionales, especialmente con los grupos hidroxilo, presentando los iones metálicos preferentes para la policondensación tres o más valencias libres. Ciertos ejemplos típicos son Sb^{3+} , Pb^{4+} , Ti^{4+} , Bi^{3+} , As^{3+} , Si^{4+} , Sn^{4+} , Al^{3+} y Ge^{4+} . En la práctica industrial, particularmente para la policondensación de poli(tereftalato de etileno) (PET) han dado buen resultado particularmente Sb^{3+} y Ge^{4+} , siendo eficaces concentraciones de metal de 150 ppm a 300 ppm de Sb y de 20 ppm a 120 ppm de Ge dependiendo del tipo de reactor de policondensación.

20 Con los dos iones metálicos mencionados anteriormente pueden prepararse productos de poliéster con un gran número de propiedades. Sin embargo es desventajoso particularmente en cuanto al componente catalíticamente activo Sb^{3+} que éste puede ejercer eventualmente influencias perjudiciales al medioambiente. Por tanto no ha faltado en estudios establecer otros iones metálicos como componente catalíticamente eficaz, particularmente a base de Ti.

25 El documento EP 1 031 590 A2 da a conocer un catalizador para la obtención de poliésteres, así como su preparación y el uso del mismo. Este catalizador comprende una sustancia de soporte de grano fino y porosa así como un compuesto metálico catalíticamente eficaz adsorbido en los poros de esta sustancia de soporte.

El documento WO 02/090419 da a conocer una composición así como un procedimiento para la preparación de poliésteres. Esta composición comprende una sustancia de soporte, en la que están adsorbidos compuestos metálicos catalíticamente eficaces, así como un componente que contiene fósforo.

30 El documento DE 103 39 742 A1 describe un catalizador, adecuado para la preparación de poliésteres, estando compuesto el catalizador por un óxido inorgánico nanoestructurado como material de soporte con al menos un compuesto que contiene titanio absorbido en el mismo.

35 El documento US 2004/0.254.330 A1 describe procedimientos de policondensación. Esta cita describe un gran número de componentes catalíticamente eficaces, tales como cobalto, antimonio, manganeso o zinc o complejos de titanio que comprenden un compuesto de titanio, un agente de complejación y otros componentes. Además pueden estar presentes promotores de solubilidad y otros componentes, tales como componentes de ácido sulfónico. También es posible la presencia de cocatalizadores o componentes que se denominan pigmentos orgánicos. Ciertos ejemplos de pigmentos orgánicos de este tipo son colorantes que pueden estar contenidos por encima de un intervalo de proporción en peso amplio. Estos pigmentos orgánicos deben garantizar acorde con la revelación del documento US 2004/0.254.330 A1 una compensación de color para el producto de poliéster preparado.

40 Ciertos componentes de catalizador convencionales, tal como por ejemplo el antimonio mencionado en la solicitud de patente US tratada anteriormente, son sin embargo desventajosos en cuanto a factores medioambientales así como factores de salud. Sin embargo, el antimonio es el catalizador usado con la mayor frecuencia para la preparación de poliésteres, de modo que en este caso deben buscarse inmediatamente alternativas. El germanio es un ejemplo de un compuesto catalíticamente eficaz alternativo, sin embargo el germanio es aproximadamente diez veces más caro que el antimonio, de modo que está limitado el uso de germanio por motivos de costes. Otra alternativa es el uso de titanio como componente catalíticamente eficaz.

El documento DE 42 35 302 se refiere a materiales de moldeo termoplásticos a base de poli(tereftalato de alquileno).

El documento US 4.512.928 describe aductos de pirofosfato-titanato.

El documento GB 864.799 se refiere a composiciones termoplásticas de color.

50 El documento DE 196 27 591 describe un procedimiento para la preparación de poliésteres.

El documento US 5.981.690 da a conocer catalizadores de ligando de titanato para la preparación de polímeros tales como PET y PPT.

El documento JP 2004-202727 se refiere a composiciones de poliésteres que contienen un poliéster aromático.

Sin embargo, en cuanto al uso de Ti como componente de metal catalíticamente activo en catalizadores para la policondensación de poliésteres es desventajosa la alta susceptibilidad a la hidrólisis, por ejemplo de los alcóxidos de titanio habituales, así como la tendencia a la precipitación inherente a compuestos de este tipo así como la capacidad para generar compuestos de complejo de color que repercuten desventajosamente en la calidad del producto. Además, las composiciones catalíticamente eficaces a base de titanio en caso de la preparación de poliésteres no pueden mostrar una actividad suficientemente alta en caso de la policondensación en la fase sólida, una etapa de procedimiento que es particularmente necesaria para la preparación de materiales de poliésteres para fines de envasado.

10 **Objetivo de la presente invención**

En cuanto a los inconvenientes anteriormente explicados, el objetivo de la presente invención es especificar una composición catalíticamente eficaz, adecuada para la preparación de poliésteres, con la que pueden obtenerse poliésteres de una calidad satisfactoria (propiedades mecánicas, propiedades ópticas, grado de policondensación etc.), pudiéndose prescindir del uso de componentes que contengan antimonio. Además, el objetivo de la presente invención es facilitar un procedimiento correspondientemente mejorado para la preparación de poliésteres.

Breve descripción de la invención

El objetivo anteriormente presentado se soluciona mediante el objeto de la reivindicación 1 de la presente solicitud. Ciertas formas de realización preferentes están expuestas en las reivindicaciones dependientes 2 a 10 así como en la siguiente descripción. Además, la presente invención facilita un procedimiento para la preparación de poliésteres, tal como se define en la reivindicación 11. Ciertas formas de realización preferentes de este procedimiento se encuentran en las reivindicaciones dependientes 12 a 16 así como en la siguiente descripción. Finalmente, la presente invención facilita aún el uso del catalizador según la invención para la preparación de poliésteres, tal como se define en la reivindicación 17, así como productos de poliéster, tal como se indican en la reivindicación 18, así como formas de realización preferentes de los mismos, tal como en las reivindicaciones 19 y 20.

Otras formas de realización preferentes resultan de la siguiente descripción.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se basa en el conocimiento sorprendente de que una composición, que comprende al menos un compuesto de titanio así como un silicato que contiene azufre y un material de soporte con una superficie específica de 400 m²/g o más, es una composición catalíticamente activa para la preparación de poliésteres, es decir una composición que cataliza tanto la reacción de esterificación, la reacción de transesterificación como la reacción de condensación en caso de la preparación de poliésteres.

Las ventajas de la presente invención son particularmente las velocidades de reacción muy satisfactorias (rápidas), tanto en la policondensación como en una siguiente condensación en fase sólida, con contenidos en titanio simultáneamente muy bajos. El componente de catalizador, acorde con la presente invención, permite además directamente la obtención de un producto con un color elemental muy bueno, de modo que tal vez son necesarias aún adiciones de colorantes bajas para adaptar el color del producto a las exigencias del respectivo consumidor/campo de aplicación. Un amarilleamiento, que particularmente se considera desventajoso, se evita mediante la combinación de catalizadores según la invención, lo que representa un inmenso progreso con respecto al catalizador convencional que contiene titanio.

Además de los componentes esenciales mencionados anteriormente, es decir compuesto de titanio y silicato que contiene azufre y un material de soporte con una superficie específica de 400 m²/g o más, la composición de la presente invención puede comprender aún otros componentes opcionales que se describen a continuación.

La composición según la invención, tal como se expuso anteriormente, es adecuada para la catálisis en caso de la preparación de poliésteres. Por consiguiente, la presente invención facilita también el uso de la composición según la invención para la preparación de poliésteres. Finalmente, la presente invención facilita también aún un procedimiento para la preparación de poliésteres, en el que se aplica la composición según la invención como catalizador, así como un producto de poliéster que comprende la composición según la invención, es decir al menos un componente de titanio así como un silicato que contiene azufre.

Como componente de titanio que va a usarse según la invención pueden usarse los compuestos de titanio conocidos ya en relación con la preparación de poliésteres, particularmente tetraalcóxidos de titanio así como otros compuestos de titanio que comprenden titanio en el grado de oxidación +4. Ciertos compuestos de titanio preferentes para su uso en la presente invención son los tetraalcóxidos mencionados ya anteriormente, particularmente ortotitanato de tetra-n-butilo (TNBT) así como titanato de tetra-iso-propilo (TIPT).

El componente de titanio está presente preferentemente en la composición según la invención en una cantidad, tal que resulta una concentración de titanio de 0,5 ppm a 50 ppm, preferentemente de 1 ppm a 30 ppm de titanio, con

respecto a la composición total de la composición según la invención.

La composición según la invención puede comprender un compuesto de titanio o también dos o más compuestos de titanio. Preferentemente, la composición según la invención comprende o bien un compuesto de titanio o bien dos compuestos de titanio, en la que cuando existen dos compuestos de titanio se encuentran éstos en una proporción de 1 : 10 a 10 : 1, uno con respecto al otro, preferentemente en una proporción de 1 : 5 a 5 : 1, más preferentemente en una proporción de 1 : 3 a 3 : 1. Una combinación especialmente preferente de dos compuestos de titanio es la combinación de TNBT con TIPT. Se prefiere en este contexto que la composición según la invención comprendan una proporción superior en TIPT, prefiriéndose en este contexto particularmente proporciones de 1 : 5 a 1 : 2, particularmente 1 : 3 (TNBT : TIPT). (proporción de ppm de Ti/ppm de Ti).

Es esencial de la invención además, tal como se expuso ya anteriormente, que la composición según la invención comprenda un silicato que contenga azufre. Este silicato que contiene azufre es de manera particularmente preferente un aluminosilicato que contiene azufre, particularmente un pigmento azul ultramarino. Un ejemplo adecuado de un pigmento de este tipo es el pigmento azul ultramarino Premier FRX de la empresa Holliday Pigments. El silicato que contiene azufre que va a usarse según la invención se encuentra preferentemente en forma de polvo finamente molido, de manera particularmente preferente con un tamaño de partícula de 2 µm o inferior, más preferentemente un tamaño de partícula de 1 µm o inferior. Este tamaño de partícula denomina el límite superior permitido para el tamaño de partícula de los silicatos que contienen azufre que van a usarse, es decir las partículas de silicato que van a usarse presentan según la invención preferentemente todas un tamaño de partícula inferior a 2 µm, es decir no se encuentra ninguna partícula con un tamaño de partícula superior. El procedimiento de determinación usado para ello en el contexto de la presente invención se describe más adelante.

El silicato que contiene azufre se encuentra preferentemente en la composición según la invención en una cantidad, de modo que resulta una proporción en peso con respecto al titanio en el componente de titanio de 0,5 : 1 a 5 : 1, preferentemente de 1 : 1 a 2 : 1.

La composición de la presente invención comprende al menos un material de soporte con una superficie específica de 400 m²/g o más. Ciertos ejemplos adecuados de materiales de soporte de este tipo son materiales de soporte en forma de micropartículas o nanopartículas, con una superficie específica de 400 m²/g o mayor, más preferentemente 500 m²/g o mayor. Se prefiere según la invención en este contexto por otra parte cuando el material de soporte se encuentra en forma de polvo finamente molido, por ejemplo con un tamaño de partícula de 2 µm o inferior, preferentemente 1 µm o inferior. Este tamaño de partícula denomina el límite superior permitido para el tamaño de partícula de los materiales de soporte que van a usarse, es decir las partículas de soporte que van a usarse presentan según la invención preferentemente todas un tamaño de partícula inferior a 2 µm, es decir no se encuentra ninguna partícula con un tamaño de partícula superior. El procedimiento de determinación usado para ello en el contexto de la presente invención se describe más adelante.

Tal como se expuso anteriormente, una composición según la invención comprende al menos un material de soporte con una superficie específica, en la que puede aplicarse el componente de titanio que va a usarse según la invención. En este contexto se remite al documento WO 02/090419 y la revelación de esta publicación previa está comprendida conjuntamente en cuanto a la preparación de las composiciones de este tipo. Otra ventaja del uso de un componente de sustancia de soporte de este tipo es el hecho de que los materiales de soporte de este tipo absorben sustancias que impiden, o sea inhiben, el progreso de la reacción, tales como agua de reacción, impurezas de materias primas y productos de degradación que se forman en la reacción, de modo que pueden reducirse o evitarse completamente las influencias desventajosas de componentes secundarios de este tipo. Esto es otra ventaja sorprendente de esta forma de realización especialmente preferente de la presente invención.

Ciertos materiales de soporte adecuados que pueden usarse según la invención son materiales de arcilla y carbón activado. Según la invención son adecuadas también mezclas de materiales de soporte, particularmente mezclas de arcilla y carbón activado. En mezclas de este tipo se prefiere, sin embargo, cuando se usa el carbón activado únicamente en una proporción muy baja, preferentemente en una proporción (proporción en peso con respecto a la arcilla usada) de 0,5 : 5 a 0,5 : 20, más preferentemente de 1 : 5 a 1 : 20.

El material de soporte se usa, en cuanto al componente de titanio, en la composición según la invención preferentemente en una cantidad, tal que resulta una proporción en peso (material de soporte : titanio) de 1 : 4 a 4 : 1, más preferentemente de 1 : 2 a 2 : 1. Si se usa arcilla como material de soporte, entonces una proporción en peso preferente de arcilla con respecto a titanio se encuentra en el intervalo de 0,5 a 2,0 : 1. Si se usa carbón activado como material de soporte, entonces una proporción en peso preferente y adecuada de carbón activado con respecto al titanio es de 0,01 a 0,1 : 1. Estos datos valen para el uso de un componente de material de soporte individual. Si se usa por el contrario una mezcla de materiales de soporte, particularmente una mezcla, tal como se expuso anteriormente, de arcilla con carbón activado entonces una proporción preferente de carbón activado : arcilla : componente de titanio es tal como sigue:

(0-1) : (5-20) : 10

- La composición según la invención puede comprender además de los componentes esenciales tratados y mencionados anteriormente aún otros componentes. Además, la composición según la invención puede comprender componentes adicionales, tales como estabilizadores, agentes de suspensión, etc. Se prefiere particularmente el uso de un agente de suspensión, de modo que la composición según la invención puede prepararse en forma de una suspensión y puede dosificarse en caso de la preparación de poliésteres. Ciertos agentes de suspensión adecuados son o bien líquidos que no participan en la reacción de condensación o sin embargo también componentes de diol, tal como etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol etc., que se seleccionan dependiendo del producto final deseado. Se prefiere particularmente en este contexto etilenglicol, particularmente cuando la composición según la invención puede usarse como catalizador para la preparación de poli(tereftalato de etileno) (PET).
- La composición según la invención es adecuada, tal como se expuso anteriormente, para la catálisis de diversas etapas de procedimiento en la preparación de poliésteres que comprenden esterificación, transesterificación así como condensación. Particularmente, la composición según la invención es adecuada para la catálisis de la condensación, siendo adecuada la composición según la invención también particularmente para su uso en la condensación en fase sólida de materiales de poliéster para aumentar adicionalmente la viscosidad intrínseca, para obtener materiales que pueden usarse particularmente también en el campo de envasado o en el campo textil.
- La composición según la invención es adecuada para la catálisis en la preparación de poliésteres, particularmente también para la preparación de poliésteres para el campo de envasado, presentando el producto de poliéster obtenido buenos valores cromáticos, en caso de contenidos en acetaldehído bajos, una turbidez satisfactoria y cumpliendo además los tiempos de policondensación los requisitos industriales de tiempos de reacción comparativamente cortos (es decir progreso rápido de la reacción de condensación). Es sorprendente en este contexto particularmente que la composición según la invención, particularmente las formas de realización preferentes descritas en el presente documento, pueda catalizar una reacción de condensación suficientemente rápidamente también en fase sólida, de modo que puedan obtenerse particularmente materiales de poliéster para aplicaciones de envasado, por ejemplo materiales de PET para aplicaciones de envasado, obteniéndose, tal como se expuso ya anteriormente, valores cromáticos y valores de turbidez satisfactorios.
- En este contexto se estableció sorprendentemente según la invención que el componente de silicato que va a usarse no sólo influye positivamente en los valores cromáticos del producto obtenido sino que también tiene una influencia positiva en el tiempo de policondensación necesario. Particularmente mediante los ejemplos y ejemplos comparativos descritos a continuación se aclara que los silicatos que contienen azufre que van a usarse según la invención conducen a una reducción suficiente del tiempo de policondensación (en cuanto a un producto final deseado, definido en los ejemplos por una viscosidad objetivo de 0,62 dl/g a 0,63 dl/g (viscosidad intrínseca)).
- El uso de los materiales de soporte conduce igualmente a una reducción del tiempo de policondensación, lo que vale particularmente también para las mezclas de materiales de soporte, particularmente las mezclas que comprenden arcilla y carbón activado.
- Se prefiere que el componente de titanio catalíticamente eficaz se encuentre adsorbido en el material de soporte, por ejemplo mediante procedimientos de impregnación, tales como los que se conocen en el estado de la técnica. En este contexto se remite particularmente también al documento EP 1 031 590 A2, que está incluido también en el presente documento como referencia.
- En total puede facilitarse según la invención, por tanto, un procedimiento de preparación de poliésteres claramente mejorado, que se caracteriza porque la composición según la invención se usa como catalizador.
- En cuanto a la conducción del procedimiento en caso de la preparación de poliésteres se remite al nivel de conocimientos del experto medio, así como particularmente a las publicaciones ya tratadas anteriormente EP 1 031 590 A2 así como WO 02/090419, que se incluyen también en el presente documento como referencia en cuanto al procedimiento de preparación de poliésteres.
- La composición según la invención no muestra demás ninguna pérdida de actividad del catalizador de titanio mediante precipitación, no viéndose influido además tampoco de manera desventajosa el catalizador mediante la presencia de otros componentes habituales. Un ejemplo de ello es el hecho de que el sistema de catalizador según la invención en caso de la preparación de materiales de poliéster textiles, por ejemplo materiales PET, no experimenta ninguna alteración mediante la presencia de agentes de mateado, tal como dióxido de titanio. Tampoco la presencia de compuestos de fósforo que se usan como estabilizador, tal como fosfonoacetato de trietileno o éster de etilenglicol del ácido carboxietileno-fosfónico, tiene ningún efecto desventajoso sobre la actividad catalítica de la composición según la invención. La composición según la invención es altamente activa, tal como se expuso anteriormente, también para la preparación de materiales de poliéster para aplicaciones de envasado, tanto en la masa fundida como en la condensación en fase sólida posterior y da como resultado un producto final transparente con buen color inherente.
- La presente invención se ilustra en más detalle mediante los siguientes ejemplos.

EjemplosProcedimientos de determinación:

Viscosidad intrínseca (VI): la viscosidad intrínseca se determinó a 25°C con una disolución de 500 mg de poliéster en 100 ml de una mezcla de fenol y 1,2-diclorobenceno (3 : 2 partes en peso) de manera habitual.

- 5 La medición de los valores cromáticos L y b se realizó según HUNTER. Las pastillas de poliéster se cristalizaron inicialmente en un armario de desecación a $135 \pm 5^\circ\text{C}$ durante una hora. Después se determinaron los valores cromáticos, midiéndose en un aparato medidor de color de tres zonas el tono de color de la muestra de poliéster con tres fotocélulas, en cada de una las cuales estaba intercalado un filtro rojo, verde, azul (valores X, Y y Z). La evaluación se realizó según la fórmula de HUNTER con las siguientes condiciones:

$$L = 10\sqrt{Y}$$

$$b = 7,0/\sqrt{Y} - 0,8467 Z$$

- 15 La medición del valor de turbidez en unidades de turbidez nefelométricas (NTU) para los materiales de poliéster se realizó en una disolución al 10% en peso de poliéster en fenol/diclorobenceno (3 : 2 partes en peso) con un nefelómetro de la empresa Hach (tipo XR, según la patente US 4.198.161) en una cubeta con un diámetro de 22,2 mm en analogía a la norma DIN 38404, parte 2, habitual para el agua. Se mide la intensidad de la luz dispersa en comparación con una disolución convencional de formazina deduciendo el valor del disolvente (aproximadamente 0,3 NTU).

- 20 El contenido en acetaldehído se determinó calentando una muestra de poliéster en un recipiente cerrado, determinándose la cantidad de acetaldehído en el espacio de expansión del recipiente mediante cromatografía de gases mediante cromatografía Head-Space, sistema de inyección HS40, Perkin Elmer, gas portante, nitrógeno, columna 1,5 m acero inoxidable, relleno Poropack Q, de 80 a 100 de malla, cantidad de muestra 2 g, temperatura de calentamiento 150°C, duración de calentamiento 90 min.

- 25 El tamaño de partícula se determina como suspensión en una centrifugadora HORIBA CAPA-700. Para ello se diluye una gota (aproximadamente 0,5 ml) de la suspensión que va a someterse a estudio en aproximadamente 50 ml de un agente de suspensión adecuado, a continuación se distribuye finamente en un baño de ultrasonidos durante aproximadamente 10 min. y entonces tras la determinación y la introducción de la viscosidad dependiente de la temperatura de la suspensión que va a someterse a prueba se mide la distribución granulométrica. Se determinan la curva de distribución, el tamaño de grano promedio y el tamaño de grano máximo.

La superficie específica se determina con el procedimiento BET conocido según la norma DIN 66131.

30 Ejemplos y ejemplos comparativos

El producto de partida para todos los ensayos representados a continuación era un producto de esterificación completamente sin catalizador de ácido tereftálico y etilenglicol con los siguientes datos analíticos:

VI	0,205 dl/g
IG	565 mg KOH/g
35 Ia	21 mg KOH/g
E	96%

- 40 El índice de saponificación IG se determinó mediante saponificación con hidróxido de potasio en n-propanol y titulación potenciométrica con dimetilformamida. El índice de acidez de la del producto de esterificación disuelto en N,N-dimetilformamida se determinó por medio de titulación fotométrica con disolución etanólica de hidróxido de potasio 0,05 frente a azul de bromotimol. El grado de esterificación (E) se calculó a partir del índice de saponificación y el índice de acidez de la mezcla de reacción según la siguiente ecuación:

$$E = (IG - Ia) \times 100/IG$$

Preparación de la composición catalíticamente activa

En el ejemplo 1 se usó ortotitanato de tetra-n-butilo (TNBT) en etilenglicol con un 2% en peso de Ti en la disolución.

- 45 La preparación de las composiciones catalíticamente activas de los ejemplos 2 a 13 se realizó acorde con la descripción en el documento EP 1 031 590, primer ejemplo de realización con carbón activado en etilenglicol, sólo que se usó adicionalmente a o en lugar del carbón activado para los ensayos en la presente solicitud una arcilla (40% en peso de dióxido de silicio, 60% en peso de trióxido de aluminio, con el nombre comercial Siralox 40/480 de la empresa Sasol con una superficie específica de 468 m²/g) en las proporciones indicadas en la tabla 1. Además se varió el componente de titanio (tal como se indica en la tabla 2 (Ti K1 = TNBT/Ti K2 = TIPT)) y en los ensayos 3 a 12 (ensayos según la invención) se añadió adicionalmente el pigmento azul ultramarino Premier SRX de la empresa Holliday Pigments.

Tabla 1

N.º de ensayo	Contenidos en las suspensiones de catalizador etilenglicólicas			
	Ti [% en peso]	Siralox [% en peso]	Carbono [% en peso]	Premier FRX [% en peso]
1	2,010	0	0	0
2	2,350	0,706	0	0
3	2,350	0,706	0	1,567
4	2,350	0,706	0	3,134
5	2,350	0,706	0,157	1,567
6	2,350	0,706	0,392	1,567
7	2,161	0,648	0,432	1,441
8	2,240	0,672	0,149	1,494
9	2,300	0,690	0,153	1,533
10	2,240	0	0,448	2,240
11	2,240	1,008	0	2,240
12	2,240	1,008	0,112	2,240

El tamaño de partícula de los sólidos en las composiciones de catalizador preparadas era en todos los casos inferior a 2 μm .

5 Ensayos de policondensación

Las mezclas de reacción de policondensación comprenden en cada caso 5.000 g del producto de esterificación, la cantidad indicada de composición catalíticamente activa, 10 ppm de fósforo de fosfonoacetato de trietileno (empresa Rhodia) y los siguientes aditivos:

ensayos 1-9: el 0,4% en peso de TiO_2 (Hombitan LW-SU de la empresa Sachtleben)

10 ensayos 10-12: el 1,5% en peso de dietilenglicol y el 2,0% en peso de ácido isoftálico

(los datos de cantidad se refieren respectivamente al producto de esterificación)

Las mezclas de reacción de condensación se fundieron tras un lavado cuidadoso del reactor con nitrógeno a 275°C en el intervalo de 50 min. Bajo presión atmosférica. Después se redujo la presión paulatinamente en el intervalo de 50 min. hasta 0,01 kPa y se elevó la temperatura hasta 280°C y se policondensó a continuación. La policondensación se interrumpió tras alcanzar la viscosidad objetivo de 0,62 dl/g a 0,63 dl/g (el consumo de corriente del agitador era mediante una correspondiente calibración el valor de referencia en cuanto a la viscosidad objetivo). El policondensado obtenido se granuló y a continuación se analizó. Los resultados están resumidos en la tabla 2.

15

Tabla 2

N.º de ensayo	Ti K1/Ti K2 [ppm]	Siralox [ppm]	Carbono	TiO ₂	Premier FRX [ppm]	VI [dl/g]	Tiempo de policondensación [min.]	Índice de color L (pastilla, crist.)	Índice de color b (pastilla, crist.)
			[ppm]	[% en peso]					
1	15/0	0	0	0,4	0	0,630	109	86,5	12
2	15/0	4,5	0	0,4	0	0,622	101	87,3	11,2
3	15/0	4,5	0	0,4	10	0,625	100	85,8	7,4

(continuación)

N.º de ensayo	Ti K1/Ti K2 [ppm]	Siralox [ppm]	Carbono	TiO ₂	Premier FRX [ppm]	VI [dl/g]	Tiempo de policondensación [min.]	Índice de color L (pastilla, crist.)	Índice de color b (pastilla, crist.)
			Carbono	TiO ₂					
4	15/0	4,5	0	0,4	20	0,629	96	83,4	7,0
5	15/0	4,5	0,1	0,4	10	0,621	98	86,5	4,6
6	15/0	4,5	0,25	0,4	10	0,623	94	82,5	4,7
7	15/0	4,5	3	0,4	10	0,621	104	77,1	3,9
8	3,75/11,25	4,5	0,1	0,4	10	0,624	95	86,2	4,4
9	0,15	4,5	0,1	0,4	10	0,622	105	86,3	4,2
10	2,5/7,5	0	2	0	10	0,623	131	74,4	1,7
11	2,5/7,5	4,5	0	0	10	0,625	97	81,2	0,2
12	2,5/7,5	4,5	0,5	0	10	0,626	94	79,2	-0,3

5 Para la valoración del comportamiento de los granulados de los ensayos 10 a 12 en la condensación en fase sólida (SSP) se cristalizaron éstos durante 60 min. en un armario de desecación inertizado a 210°C y a continuación se policondensaron en un recipiente de laboratorio cilíndrico a 210°C con agitación y una corriente de nitrógeno seco de 20 l/h en la fase sólida. Los resultados obtenidos están resumidos en la siguiente tabla 3.

Tabla 3

n.º de ensayo	Poliéster tras la condensación en fase sólida			
	$\Delta VI/h$ [dl/g]	Turbidez [NTU]	Contenido en acetaldehído [ppm]	Valores de cromaticidad L/b
10	0,016	1,5	<1	79,5/3,7
11	0,024	3,1	<1	86,3/1,9
12	0,024	2,7	<1	85,2/1,3

10 Los ensayos y ensayos comparativos (ensayos 2 y 10) dados a conocer en la presente solicitud muestran de manera unívoca la actividad mejorada de la composición según la invención, en comparación con composiciones que no contienen silicato que contiene azufre. Adicionalmente, los ejemplos muestran además que mediante la adición de materiales de soporte puede alcanzarse una mejora más amplia, particularmente una mejora de los tiempos de policondensación.

15 Por consiguiente, según la invención se facilita un sistema catalíticamente eficaz mejorado para la preparación de poliésteres, de manera que pueden obtenerse materiales de poliéster en buena calidad en tiempos de reacción satisfactorios, de modo que pueden cumplirse particularmente también los requisitos industriales. Los resultados de la condensación en fase sólida muestran además que mediante las composiciones según la invención puede asegurarse también una muy buena actividad en fase sólida, con velocidades para el aumento de la viscosidad intrínseca de 0,015 dl/g a 0,025 dl/g por hora, mostrando particularmente los ensayos 11 y 12 una actividad en fase
20 sólida muy alta (velocidades de aumento de 0,021 dl/g a 0,023 dl/g por hora se consideran muy buenas en el estado de la técnica).

25 Puede destacarse en este contexto que las ventajas que van a obtenerse según la invención se basan en la combinación de los componentes esenciales. Los ejemplos y ejemplos comparativos anteriores muestran, claramente que la composición adecuada como catalizador en la preparación de poliésteres, que comprende al menos un compuesto de titanio así como un silicato que contiene azufre, tal como se define anteriormente, facilita una clara mejorad de la actividad catalítica, teniendo también el silicato que contiene azufre una influencia positiva sobre la actividad catalítica. Este componente que se conoce en el estado de la técnica como colorante muestra, por

tanto, en combinación con un componente de titanio una eficacia catalítica sorprendente en la preparación de poliésteres.

REIVINDICACIONES

1. Catalizador para la preparación de poliésteres, que comprende:
al menos un compuesto de titanio así como un silicato que contiene azufre, que comprende además al menos un material de soporte con una superficie específica de 400 m²/g o más.
- 5 2. Catalizador según la reivindicación 1, en el que están contenidos dos compuestos de titanio.
3. Catalizador según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el silicato que contiene azufre es un aluminosilicato.
4. Catalizador según la reivindicación 1, en el que como material de soporte se usa un material seleccionado del grupo constituido por arcilla, carbón activado y mezclas de los mismos.
- 10 5. Catalizador según una de las reivindicaciones anteriores 1 a 4, que comprende además etilenglicol.
6. Catalizador según una de las reivindicaciones anteriores 1 a 5, en el que el catalizador contiene de 1 ppm a 3 ppm de titanio.
7. Catalizador según una de las reivindicaciones anteriores 1 a 6, en el que el compuesto de titanio se selecciona entre ortotitanato de tetra-n-butilo, titanato de tetra-iso-propilo y mezclas de los mismos.
- 15 8. Catalizador según una de las reivindicaciones anteriores 1 a 7, en el que el silicato que contiene azufre y el titanio se encuentran en la composición en una proporción en peso de 1 : 1 a 2 : 1.
9. Catalizador según la reivindicación 4, en el que la arcilla con respecto al titanio se encuentran en una proporción en peso de 0,5 a 2,0 : 1.
- 20 10. Catalizador según la reivindicación 4, en el que el carbón activado con respecto al titanio se encuentran en una proporción en peso de 0,01 a 0,1 : 1.
11. Procedimiento para la preparación de poliésteres, caracterizado porque como composición de catalizador se usa un catalizador según una de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que la composición de catalizador se añade antes de la etapa de policondensación.
- 25 13. Procedimiento según la reivindicación 11 ó 12, en el que además se usa un estabilizador que contiene fósforo.
14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que el estabilizador que contiene fósforo se dosifica antes, tras o simultáneamente con la adición de la composición de catalizador.
15. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que la composición de catalizador se usa para la condensación en fase sólida.
- 30 16. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que el poliéster que va a prepararse es PET.
17. Uso de un catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 para la preparación de poliésteres.
18. Poliéster, que comprende un catalizador según una de las reivindicaciones 1 a 10.
19. Poliéster según la reivindicación 18, siendo el poliéster PET.
- 35 20. Uso de un poliéster según la reivindicación 18 para la fabricación de botellas, películas, láminas, fibras y plásticos técnicos.