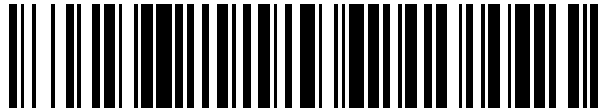


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 424 983**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/85**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2009 E 09724960 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2013 EP 2262846**

54 Título: **Un nuevo catalizador a base de titanio que muestra actividad y selectividad excelentes en reacciones de policondensación**

30 Prioridad:

**28.03.2008 US 72230 P**

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

**10.10.2013**

73 Titular/es:

**EQUIPOLYMERS GMBH (100.0%)  
Berthastrasse 13  
06258 Schkopau, DE**

72 Inventor/es:

**WIEGNER, JENS-PETER;  
VOERCKEL, VOLKMAR;  
RUNKEL, DIETMAR y  
ECKERT, ROLF**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

**ES 2 424 983 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

Un nuevo catalizador a base de titanio que muestra actividad y selectividad excelentes en reacciones de policondensación

### Antecedentes de la invención

5 Los poliésteres tales como, por ejemplo, poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de trimetileno) y poli(tereftalato de butileno), son una clase de polímeros industriales importantes. Se usan ampliamente en fibras termoplásticas, películas y aplicaciones de moldeo.

10 Los poliésteres se pueden producir por esterificación de un ácido tal como ácido tereftálico (TPA) con un glicol seguida de policondensación. Se usa un catalizador para catalizar la policondensación y se puede usar para catalizar la esterificación.

15 A menudo se usa antimonio como catalizador para la reacción de esterificación y policondensación. Sin embargo, los catalizadores a base de antimonio se ven sometidos a una presión ambiental y un control regulador cada vez mayores, especialmente en aplicaciones en contacto con alimentos y de fibras. Los catalizadores a base de antimonio también pueden causar problemas con la pigmentación gris. En las reacciones de esterificación y policondensación también se pueden usar compuestos de estaño. No obstante, los catalizadores a base de estaño tienen una toxicidad y problemas de regulación semejantes.

20 Se han descrito catalizadores a base de titanio, solos o en combinación con otros compuestos, para su uso en la preparación de poliésteres en la patentes de EE. UU. N. ° 4.482.700, 4.131.601, 5.302.690, 5.744.571, 5.905.136 y en el documento WO 97/45470. La publicación de patente de EE. UU. 2005/0009687 describe el uso de catalizador de alcóxido de titanio para la polimerización de ésteres cíclicos en particular. Existe cierta preocupación sobre el hecho de que los catalizadores de titanio, si se usan en las reacciones de esterificación y policondensación, tienden a hidrolizarse en con contacto con agua, formando especies oligoméricas insolubles en glicol, que pierden actividad catalítica, como se describe en el documento US 2005/0215425. Los ésteres y poliésteres producidos usando determinados compuestos de titanio como catalizadores también pueden sufrir pigmentación amarilla, como se describe en los documentos US 4.131.601 y 4.482.700.

Existe la necesidad de proporcionar un sistema de catalizador para la síntesis de poliésteres, en particular poli(tereftalato de etileno) y sus copoliésteres, que tenga actividad catalítica aumentada, un efecto mínimo o nulo sobre las propiedades del poliéster y problemas de toxicidad reducidos.

### Sumario de la invención

30 En un aspecto, la presente invención es un catalizador que comprende un atrano de titanio para su uso en policondensación de ésteres acíclicos como se reivindica en la reivindicación 1.

35 En un segundo aspecto, la presente invención es un procedimiento para fabricar un catalizador de atrano de titanio que comprende: (a) poner en contacto una solución que comprende un compuesto de alcóxido de titanio (IV) y un primer disolvente con un ácido orgánico; (b) poner en contacto la solución formada en la etapa (a) con una triacanolamina sustituida o no sustituida para formar un catalizador impuro; y (c) purificar el catalizador impuro para formar el catalizador de atrano de titanio.

40 Es un objetivo de la presente invención proporcionar un catalizador de policondensación para la fabricación de poli(ésteres acíclicos) que tenga una actividad semejante a la de los sistemas de catalizador a base de antimonio usado en el pasado, pero con toxicidad y problemas de regulación reducidos. También es un objetivo de la presente invención proporcionar un sistema de catalizador que dé lugar a un color y formación de subproductos aceptables durante el procesamiento de poli(ésteres acíclicos) en comparación con los sistemas de catalizador a base de antimonio usados comúnmente. Un ejemplo de formación de subproductos es la formación de acetaldehído que se forma durante la producción de resina y se regenera durante el procesamiento. La mayoría de los catalizadores de titanio tienen tasas altas de regeneración de acetaldehído en comparación con los de antimonio, pero los catalizadores de la presente invención proporcionan una solución al problema del acetaldehído regenerado.

### Descripción detallada de los modos de realización

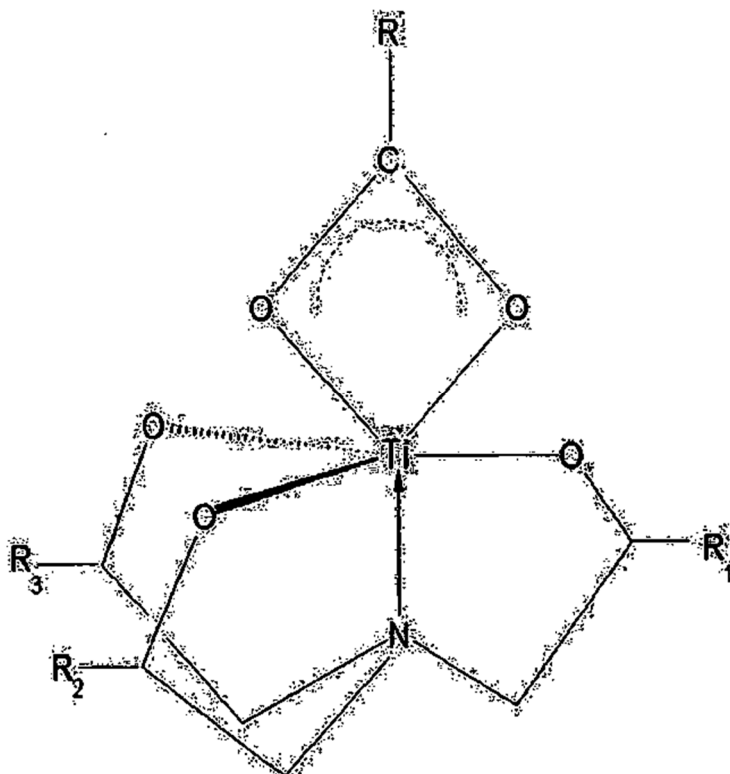
50 En la fabricación de poli(ésteres acíclicos) de alto peso molecular (tales como poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(tereftalato de trimetileno) (PTT) y poli(naftalato de etileno) (PEN), tienen lugar varias reacciones. La primera es una reacción de esterificación, en la que se esterifican un poliácido y un poliol. Los poliácidos adecuados incluyen ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido naftalenodicarboxílico; y poliácidos ramificados de cadena larga ramificados como ácido trimesínico, ácido trimelítico y su anhídrido. Los polioles adecuados incluyen dietilenglicol, ciclohexanodimetanol, 1,3-propanodiol, 2,2-dimetilpropanodiol-1,3, 1,4-butanodiol, isosorbida; polioles aromáticos tales como resorcinol, hidroquinona; y polioles de cadena larga ramificados tales como trimetilolpropano y pentaeritritol. En el caso del PET, el poliácido es ácido tereftálico y el poliol es típicamente etilenglicol.

La etapa de esterificación se puede llevar a cabo con cualquier catalizador (autocatálisis) pero, típicamente, los compuestos de antimonio pueden catalizar la reacción de esterificación. Típicamente, la etapa de esterificación se lleva a cabo a una temperatura por encima de 200 °C, más preferentemente a una temperatura de desde 240 °C hasta 270 °C, y a una presión de desde  $1 \times 10^5$  hasta  $10 \times 10^5$  Pa (1 a 10 bar). Durante la reacción de esterificación, se forma agua como producto de reacción. En algunos casos, se forma como subproducto alcohol vinílico, que se isomeriza de forma extremadamente rápida a acetaldehído.

La segunda reacción principal se denomina policondensación, que es extremadamente importante para el aumento de peso molecular del poliéster. La reacción de policondensación puede incluir dos fases, una fase fundida y una fase en estado sólido. Típicamente, la fase fundida de la etapa de policondensación se lleva a cabo a una temperatura de desde 240 °C hasta 290 °C y a vacío entre 3 y 0,1 mbar. Típicamente, la fase en estado sólido de la etapa de policondensación se lleva a cabo a una temperatura de desde 190 °C hasta 230 °C y se puede llevar a cabo bajo un flujo de nitrógeno o a vacío entre 3 y 0,1 mbar.

A medida que aumenta el peso molecular del polímero, la reacción de policondensación produce etilenglicol y algo de agua. Típicamente, los compuestos de titanio son extremadamente sensibles al agua, ya que con frecuencia sufren hidrólisis para producir especies de titanio catalíticamente inactivas. Por este motivo, la estructura del compuesto de titanio es muy importante para mantener la actividad durante la reacción de policondensación. Sorprendentemente, los catalizadores de atrano de titanio de la presente invención mantienen una actividad catalítica significativa durante ambas reacciones de policondensación (fundida y en estado sólido).

Los atranos comprenden dos átomos de cabeza de puente unidos por un puente por restos de tres átomos. Cuando interactúan los átomos de cabeza de puente, se produce un sistema tricíclico (3.3.3.0) (Vercade et al.; Coordination Chemistry Reviews (1994), 137, 233-295). En los catalizadores de la presente invención, el atrano es un atrano de titanio que tiene la siguiente estructura:



en la que R es H, alquilo, arilo o hetarilo  $C_1$ - $C_{26}$ ;  $R_1$  es H, o metil-, o etil- o etenil- o arilo, o hetarilo;  $R_2$  es H, o metil- o etil- o etenil-, o arilo, o hetarilo y  $R_3$  = H, o metil- o etil-, o etenil-, o aril-, o hetarilo.

En los catalizadores de atrano de titanio de la presente invención, los seis sitios de coordinación del átomo de titanio están ocupados. Cuatro sitios están ocupados por un primer ligando (tres enlaces covalentes normales y uno coordinado) y dos sitios están ocupados por un segundo ligando (uno normal y otro coordinado). El primer ligando es una trietanolamina sustituida o no sustituida y, preferentemente es trietanolamina, triisopropanolamina o una trietanolamina sustituida. El segundo ligando es un ácido orgánico. Se puede usar cualquier ácido pero, preferentemente, el ácido es un ácido carboxílico, e incluso más preferentemente, el segundo ligando es ácido acético o ácido propiónico. Los catalizadores de atrano de titanio de la presente invención sólo contienen un átomo de titanio por molécula, de modo que no se produce formación de puentes significativa con otras moléculas.

Los catalizadores de atrano de titanio de la presente invención se usan tanto en la fase fundida como en la fase en estado sólido de la etapa de policondensación a una concentración de desde 5 hasta 250 ppm. Se puede añadir el catalizador en forma de polvo, en cuyo caso se puede añadir al poliácido y el polioliol (en el presente documento se denomina a la mezcla de éstos "pasta") antes de la reacción de esterificación. De forma alternativa, se puede preparar una solución que contenga catalizador que comprenda el catalizador y un polioliol adecuado, tal como etilenglicol. La solución que contiene catalizador se puede añadir a la pasta, directamente a la reacción de esterificación o directamente a la reacción de policondensación. La manera de realizar la adición no es crítica, siempre que se evite el contacto directo con el agua, especialmente a temperaturas más elevadas, antes de añadir el catalizador a la mezcla de reacción. El catalizador funciona a las mismas temperaturas y presiones que los catalizadores de antimonio descritos típicamente en la técnica anterior.

Los catalizadores de atrano de titanio de la presente invención se pueden sintetizar usando las siguientes etapas: En primer lugar, se prepara una solución de alcohol añadiendo un alcóxido de titanio (IV) a un primer disolvente. Preferentemente, el primer disolvente es el alcohol correspondiente al alcóxido del titanato. Por ejemplo, si el titanato usado es n-butolato de titanio, entonces, preferentemente, el primer disolvente es n-butanol. Del mismo modo, si el titanato es n-propilato de titanio, entonces el primer disolvente preferente es 1-propanol; si el titanato es isopropilato de titanio, entonces el primer disolvente preferente es alcohol isopropílico; si el titanato es t-butolato de titanio, entonces el primer disolvente preferente es t-butanol; si el titanato es etilato de titanio, entonces el primer disolvente preferente es alcohol etílico; y así sucesivamente. La solución de alcohol se prepara bajo nitrógeno.

A continuación, se añade lentamente bajo nitrógeno un ácido orgánico a la solución de alcohol en una cantidad tal que la proporción molar de titanato y ácido orgánico sea de 1:1. Se obtiene una solución de un titanato sustituido con ácido. Preferentemente, el ácido es un ácido carboxílico. Más preferentemente, el ácido carboxílico es ácido acético. Preferentemente, el ácido orgánico se añade a la solución de alcohol a una temperatura de desde 20 °C hasta 50 °C y a presión normal.

A continuación, se añade lentamente bajo nitrógeno una trialcanolamina sustituida o no sustituida a la solución de titanato sustituido con ácido en una cantidad tal que la proporción molar de titanato y trialcanolamina sea de 1:1. Preferentemente, la trialcanolamina es trietanolamina, triisopropanolamina o una trietanolamina sustituida. Preferentemente, la trialcanolamina se añade a la solución del titanato modificado con ácido a una temperatura de desde 20 °C hasta 50 °C y a presión normal. El resultado es una mezcla que comprende catalizador impuro en forma de un precipitado sólido, alcohol líquido y catalizador impuro disuelto en el alcohol líquido.

Opcionalmente, se puede separar el precipitado sólido del resto de la mezcla, por ejemplo, por medio de filtración, y después purificar el catalizador precipitado sólido como se describe más adelante. No obstante, preferentemente, se deja que el precipitado sólido permanezca con el resto de la mezcla y se purifica toda la mezcla como se describe a continuación.

Después, se purifica el catalizador impuro. En primer lugar, se elimina el primer disolvente por medio de evaporación a vacío a temperaturas inferiores a 50 °C, dejando un precipitado sólido. Después, se añade el precipitado sólido a un segundo disolvente tal como, por ejemplo, tolueno a entre el 1 y el 50 % en peso de catalizador, basado en el peso de tolueno, y se lleva a ebullición para eliminar sustancias residuales tales como alcohol, éster y restos de agua. Se filtra en caliente la suspensión resultante y se seca la torta de filtrado (blanca) y se almacena a vacío.

El catalizador de atrano de titanio resultante se puede usar para la fabricación de resinas usadas para botellas, películas, fibras y otras aplicaciones. Los catalizadores de atrano de titanio de la presente invención también se pueden usar para procedimientos diferentes, tales como, por ejemplo, los llamados "procedimientos de alta VI".

Se pueden añadir cantidades pequeñas de los catalizadores de atrano de titanio descritos en el presente documento a los catalizadores convencionales tales como catalizadores a base de antimonio o germanio, con el fin de aumentar la capacidad. Incluso hasta 10 ppm de catalizador de atrano de titanio (2 ppm de titanio) pueden aumentar las velocidades de policondensación y esterificación para aumentar la capacidad.

## Ejemplos

### Procedimientos

En los ejemplos se usan los siguientes procedimientos.

#### Medida de la viscosidad intrínseca

##### 50 Preparación de la muestra

Se muelen 20 gramos de bolitas de resina usando nitrógeno líquido como refrigerante. Se seca el polvo resultante a 100 °C durante 2 min. Se añade disolvente (mezcla de 50 % de o-diclorobenceno y 50 % de fenol) a 250 mg del polvo seco en cantidad suficiente para dar lugar a una solución con una concentración de 0,5 g/dl. Se calienta la solución a 130 °C durante 30 minutos agitando a la vez y después se enfría hasta 25 °C. Se introduce la solución enfriada resultante en un viscosímetro Schott.

**Medida**

5 Se realizan medidas con un viscosímetro de tipo Micro-UBBELOHDE N.º 536 20 de capilaridad MII (correspondiente a la parte 2 de la norma DIN 51 562). El número de medidas de tiempo de caída es de 3. El límite superior de la desviación aceptada para el tiempo de caída es del 0,2 %. El límite superior de la tolerancia de temperatura: 25 °C ±0,03 K. El cálculo es según la ecuación de BILLMEYER en dl/g.

**Medida del color**

*Equipo*

Espectrofotómetro LUCI 100 (Dr. Lange GmbH) con programa informático SPECTRAL QC

10 Rango espectral: 380-720 nm  
Principio: reflexión difusa, d/8°  
Cubeta: 34 mm, altura 25 mm  
Punto de medida: 10 mm  
Iluminación: luz natural D65/10

15 Referencia:  
patrones de blanco y negro (LZM 128)  
El equipo se usa cuando los patrones de referencia alcanzan los siguientes valores XYZ.

Con una variación mayor, es necesaria otra etapa de calibración del LUCI 100

	negro	blanco
X	3,75 ± 0,02	93,97 ± 0,02
Y	3,97 ± 0,02	99,21 ± 0,02
Z	4,36 ± 0,02	106,52 ± 0,02

*Procedimiento:*

20 Se mide la muestra como bolitas. La cubeta debe estar limpia y se llena hasta al menos un 3/4 de llenado. Se mide la muestra ocho veces y, para cada medida, se llena la cubeta con bolitas nuevas. Se calcula el valor promedio de las 8 medidas usando el programa informático SPECTRAL QC

**Determinación de la generación de acetaldehído**

25 Se procesa la resina en una máquina de moldeo por inyección ES 200-50 (Engel Co.) con un husillo de 30 milímetros de diámetro y una proporción de longitud y diámetro de 20. Se introduce la resina seca en la tolva de material de la máquina de moldeo por inyección, a la que se aplica una cortina de nitrógeno. Se procesa la resina a una temperatura de entre 270 °C y 300 °C. Después, se inyecta el fundido resultante en un molde enfriado a presión. Parámetros de procesamiento:

**Secado:**

30 Instrumento: horno de secado de aire circulante UT20 de Heraeus Instruments.  
Temperatura: 120 °C.  
Duración: 12 horas.

**Moldeo por inyección**

Máquina: ES 200-50 de Engel Co.  
35 Temperaturas del cilindro: 277/277/277/277 °C  
Velocidad del husillo: 42 rpm  
Tiempo de enfriamiento: 10 segundos  
Tiempo de presión de permanencia: 10 segundos  
Tiempo de retención del fundido: 2,5 minutos.

40 El contenido en acetaldehído de la resina procesada se determina de acuerdo con el siguiente procedimiento: En

primer lugar, se muelen los diversos materiales con una criba de 1 mm en un molino centrífugo de RETSCH Co. (ZMI) en presencia de nitrógeno líquido. Se introducen de aproximadamente 0,1 g a 0,3 g de material molido en un frasco de muestra de 22 ml y se cierra con un cierre de politetrafluoroetileno. Se calientan los frascos de muestra a temperatura controlada en un horno de espacio de cabeza (automuestreador de espacio de cabeza HS-40 XL de Perkin Elmer) a 150 °C durante 90 minutos y, posteriormente, se analizan por cromatografía de gases (XL GC AutoSystem de Perkin Elmer) con un patrón externo. La curva de calibrado se prepara por medio de la evaporación total de soluciones acuosas con diferentes contenidos en acetaldehído.

Las especificaciones del equipo para la determinación de acetaldehído son las siguientes: Condiciones del automuestreador de espacio de cabeza:

10	Temperatura del horno:	150 °C
	Temperatura de la aguja:	160 °C
	Temperatura de la línea de transferencia:	170 °C
	Tiempo de retención:	90 minutos

Condiciones de cromatografía de gases:

15	Columna:	1,8 m x 1/8 pulgadas acero inoxidable
	Relleno:	Porapak Q, tamiz 80/100
	Gas transportador:	nitrógeno, 30 ml/min
	Gas combustible:	hidrógeno
	Aire:	aire sintético
20	Temperatura de la columna:	140 °C
	Temperatura del detector:	220 °C

Los ensayos se llevan a cabo en un reactor discontinuo de 200 l (Pisticci Mini Plant). Este reactor está equipado con un agitador en espiral de control hidráulico (sistema de control de la velocidad para medir la constante velocidad/par) y un sistema de calentamiento de aceite (temperatura máx. 300 °C) para el reactor y un segundo sistema de calentamiento (275 °C) para la válvula de salida/placa de agujeros. El agitador en espiral transporta el producto desde el fondo hacia arriba por la pared con una distancia a la pared de 1,5 cm. El nivel de llenado del reactor es de aprox. el 40 %.

#### Ejemplo 1 - Preparación de catalizador de atrano de titanio

Se añaden 0,4 moles de n-butolato de titanio con agitación a 500 ml de n-butanol en una atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente. Después de esto, se añaden lentamente 24 g de ácido acético glacial (0,4 moles) a temperatura ambiente a la solución de n-butolato de titanio en n-butanol. El color de la solución cambia a ligeramente amarillo. Se agita durante otros 10 minutos. Se añaden gota a gota 59,67 g de trietanolamina a la solución agitada. La temperatura aumenta aproximadamente 2 K durante la adición de la amina. Se agita la mezcla a temperatura ambiente. Durante este tiempo, se forma un precipitado blanco. Se agita la mezcla durante un período de tiempo determinado (entre 0,5 y 50 h).

Se evapora el disolvente (y producto de reacción) n-butanol a vacío a temperaturas inferiores a 50 °C.

Se añade el sólido resultante, de blanquecino a color ámbar, a 500 ml de tolueno. Se lleva a ebullición en este disolvente para eliminar alcohol, éster y restos de agua. Se filtra en caliente la suspensión resultante y se seca la torta de filtrado (blanca) y se almacena a vacío. El atrano resultante tiene un punto de fusión de más de 200 °C. El rendimiento está en el intervalo del 60 al 90 % (basado en titanio).

#### Ejemplo 2 - PET producido usando catalizador de atrano de titanio

Receta para el ensayo usando catalizador de titanio:

se introducen en la mezcladora de la pasta monoetilenglicol (MEG) (29,5 kilogramos), 34,65 gramos de una solución acuosa de hidróxido de tetrametilamonio (TMAH, usado para inhibir la formación de dietilenglicol) (50 ppm), 15 partes por millón (ppm) de titanio como catalizador (añadido como 5,9 g de atrano de titanio) y un colorante que comprende polisintreno RBL (0,288 g o 4 ppm) y polisintreno GFP (4 ppm). Con agitación (2 agitadores a 3.600 min<sup>-1</sup>), se añaden 60,675 kilogramos de ácido tereftálico purificado (PTA) y 1,44 kilogramos de ácido isoftálico (IPA) a la mezcladora de la pasta, que es un recipiente usado para mezclar los materiales en bruto antes de introducirlos en un reactor. Se purga el reactor con nitrógeno durante aproximadamente 5 minutos. Después, se introduce la pasta de

MEG/PTA en el reactor. Después de la esterificación se reduce la presión hasta  $1,5 \times 10^5$  Pa (1,5 bar) (absoluta) en 10 minutos; seguido de la adición de un compuesto de fósforo que se añade como estabilizante (2,675 g de ácido fosfórico o 10 ppm de fósforo).

*Esterificación:*

5 Los puntos fijados para la temperatura y la presión del reactor para la primera etapa de esterificación son aproximadamente 235 °C y  $2,6 \times 10^5$  Pa (2,6 bar) (absoluta). La velocidad del agitador es de  $80 \text{ min}^{-1}$ . En la columna, se separa la fase gaseosa en etilenglicol (EG) y agua. El EG se recircula al reactor. El agua condensada (en la parte superior de la columna) se recoge en un depósito. Durante el tiempo de esterificación, la temperatura del producto aumenta hasta 270 °C. La ejecución de la esterificación dura aproximadamente 200 minutos.

10 *Policondensación en fase fundida:*

Después de la esterificación, se reduce la presión absoluta del reactor en cuatro etapas:

1. Reducción de la presión hasta  $1,5 \times 10^5$  Pa (1,5 bar) (absoluta) en 10 minutos; adición del compuesto de fósforo estabilizante (ácido fosfórico);

2. Reducción de la presión hasta  $1 \times 10^5$  Pa (1 bar) (absoluta).

15 3. Reducción de la presión hasta  $4 \times 10^4$  Pa (400 mbar) (absoluta) en 15 minutos.

4. Reducción de la presión a  $1 \times 10^4$  Pa (100 mbar) (absoluta) en 15 minutos seguido de una reducción rápida hasta  $2-4 \times 10^2$  Pa (2-4 mbar) (absoluta).

20 El compuesto de fósforo se introduce en el reactor desde un depósito de catalizador independiente. El depósito de catalizador se purga con nitrógeno antes de añadir la solución de ácido fosfórico en etilenglicol. Mediante un valor fijado para la presión hidráulica ( $5 \times 10^5$  Pa [5 bar]) se reduce la velocidad del agitador hasta  $35 \text{ min}^{-1}$ . Durante la policondensación, la temperatura del producto aumentó hasta 275 °C. La policondensación finaliza a un valor fijado para la presión hidráulica del control hidráulico. Durante el vaciado del reactor después de la fase fundida, se enfría el poliéster altamente viscoso en un baño de agua y se forman bolitas con las hebras así formadas.

*Policondensación en estado sólido (SSP)*

25 El reactor de SSP es un reactor de lecho fluidizado (lecho de pulso) de la empresa BUEHLER. El reactor tiene una capacidad discontinua de 3 kilogramos. Se tratan las bolitas de PET en una corriente de nitrógeno caliente ( $125 \text{ N} \cdot \text{m}^3/\text{h}$ ) a presión normal. La cristalización, el secado y la SSP son procesos discontinuos con el mismo flujo de nitrógeno. Después del paso de las bolitas, se elimina aproximadamente el 10 % del nitrógeno de la corriente y se reemplaza con nitrógeno limpio. El punto de rocío del nitrógeno es de -55 °C. La tabla 1 muestra los resultados.

30 **Ejemplo comparativo 3 - PET producido usando catalizador convencional a base de antimonio**

Se siguen los procedimientos descritos para el ejemplo 2, excepto por que se sustituye la receta del ejemplo 2 por la siguiente:

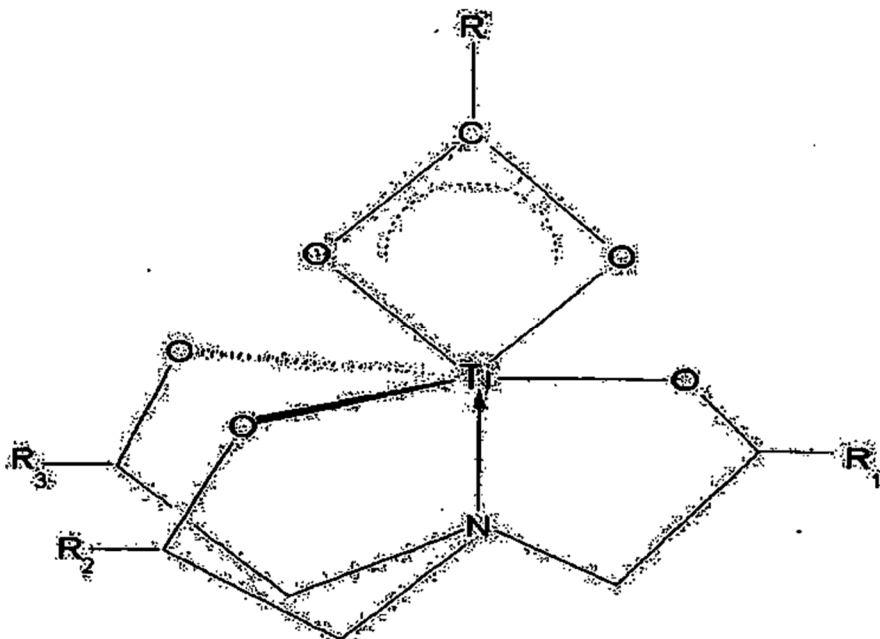
35 se introducen en la mezcladora de la pasta MEG (29,5 kilogramos), 34,65 gramos de TMAH (50 ppm), 230 ppm de antimonio (añadidos como 40,25 g de acetato de antimonio, usado como catalizador) y 10 ppm de cobalto (añadidos como 3,035 g de acetato de cobalto, usado como colorante). Con agitación ( $2 \text{ agitadores a } 3.600 \text{ min}^{-1}$ ), se añaden a la mezcladora de la pasta 60,675 kilogramos de PTA y 1,44 kilogramos de IPA. Se purga el reactor con nitrógeno durante aproximadamente 5 minutos. Se introduce la pasta de MEG/PTA en el reactor. Después de la esterificación se reduce la presión hasta  $1,5 \times 10^5$  Pa (1,5 bar) (absoluta) en 10 minutos; seguido de la adición de un compuesto de fósforo (2,675 g de ácido fosfórico o 10 ppm de fósforo) usado como estabilizante. La esterificación, la policondensación en fase fundida y la policondensación en estado sólido se llevan a cabo como se describe en el ejemplo 2. La Tabla 1 muestra los resultados.

<b>Tabla 1</b>	Duración de la policondensación en fase fundida	Viscosidad intrínseca (VI) (fase fundida)	Color b (fase fundida)	VI (SSP)	Color b (SSP)	Acetaldehído
	(min)	(dl/g)		(dl/g)		(ppm)
Ejemplo 2	82	0,5975	-0,2	0,736	-0,35	14,7
Ejemplo comparativo 3	102	0,6255	-0,39	0,819	0,6	15,7

45 Estos resultados muestran resultados equivalentes entre los catalizadores de atrano de titanio de la presente invención y los catalizadores de antimonio usados tradicionalmente para reacciones de esterificación y policondensación.

## REIVINDICACIONES

1. Un catalizador que comprende un atrano de titanio para su uso en policondensación de ésteres acíclicos, en el que el catalizador tiene la estructura:



- 5 en la que R es H, alquilo, arilo o hetarilo C<sub>1</sub>-C<sub>26</sub>; R<sub>1</sub> es H, o metil-, o etil-, o etenil-arilo, o hetarilo; R<sub>2</sub> es H, o metil-, o etil-, o etenil-arilo, o hetarilo y R<sub>3</sub> es H, o metil-, o etil-, o etenil-arilo, o hetarilo.
2. Un procedimiento para preparar un catalizador de atrano de titanio que comprende:
- poner en contacto una solución que comprende un compuesto de alcóxido de titanio (IV) y un primer disolvente con un ácido orgánico;
- 10 (b) poner en contacto la solución formada en la etapa (a) con una trietanolamina sustituida o no sustituida para formar un catalizador impuro; y
- purificar el catalizador impuro para formar el catalizador de atrano de titanio
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el compuesto de alcóxido de titanio (IV) es n-butilato de titanio, isopropilato de titanio, n-propilato de titanio, t-butilato de titanio o etilato de titanio.
- 15 4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 o 3, en el que el primer disolvente es un alcohol primario, un alcohol secundario o un alcohol terciario.
5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2-4, en el que el ácido orgánico es un ácido carboxílico.
6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el ácido orgánico es ácido acético o propiónico.
- 20 7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2-6, en el que la trietanolamina es trietanolamina, triisopropanolamina o una trietanolamina sustituida.
8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la etapa (c) comprende además:
- evaporar el primer disolvente del catalizador impuro para eliminar subproductos no deseados;
- 25 (c2) poner en contacto el producto de la etapa c1 con un segundo disolvente para formar un sólido en suspensión; y
- llevar a ebullición el sólido en suspensión para formar un catalizador de atrano de titanio purificado.
9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el segundo disolvente de la etapa c2 se selecciona del grupo que consiste en tolueno, aromáticos alquilsustituídos y alcanos de cadena larga.