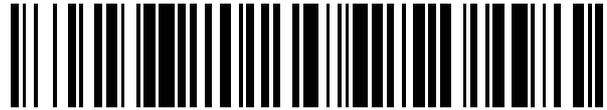


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 884**

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 12164529 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.12.2014 EP 2479205**

54 Título: **Método para producir un poliéster usando un catalizador que contiene atrano**

30 Prioridad:

28.03.2008 US 72230 P

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

20.03.2015

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 2 531 884 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 un poliéster usando un catalizador que contiene atrano

Antecedentes de invención

5 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 aplicaciones de moldeo, películas y fibras termoplásticas.

Pueden producirse poliésteres mediante la esterificación de un ácido, tal como ácido tereftálico (TPA), con un glicol seguido por policondensación. Se usa un catalizador para catalizar la policondensación y puede usarse para catalizar la esterificación.

10 A menudo se usa antimonio como catalizador para la reacción de esterificación y policondensación. Sin embargo, los catalizadores a base de antimonio están sometidos a presión medioambiental y control reglamentario aumentados, especialmente en aplicaciones de contacto con alimentos y de fibras. Los catalizadores a base de antimonio también pueden provocar problemas de alteración de color a gris. También pueden usarse compuestos de estaño en las reacciones de esterificación y policondensación. Sin embargo, los catalizadores a base de estaño
15 tienen toxicidad y preocupaciones reglamentarias similares.

Se han descrito catalizadores a base de titanio, o bien solos o bien en combinación con otros compuestos, para su uso en la preparación de poliésteres en las patentes estadounidenses n.ºs 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 estadounidense 2005/0009687 describe el uso de un catalizador de alcóxido de titanio para la polimerización de ésteres cíclicos en particular. Ha existido algo de preocupación de que los catalizadores de titanio, si se usan en las reacciones de esterificación y policondensación, tienden a hidrolizarse en contacto con agua formando especies oligoméricas insolubles en glicol, que pierden su actividad catalítica, tal como se describe en el documento US 2005/0215425. Los ésteres y poliésteres producidos usando determinados compuestos de titanio como catalizadores también pueden presentar alteración de color a amarillo, tal como se describe en los documentos US 4.131.601 y 4.482.700.

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

Sumario de la invención

30 La presente invención se refiere a un método para producir un poliéster que comprende esterificar un poliácido y un poliol para producir un oligómero; y polimerizar el oligómero por medio de policondensación en presencia de un catalizador que contiene atrano para formar un poliéster acíclico.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un método para producir un poliéster usando un catalizador de policondensación para la fabricación de poliésteres acíclicos que tenga una actividad similar con respecto a los sistemas de catalizador a base de antimonio usados en el pasado, pero con toxicidad y preocupaciones reglamentarias reducidas. El sistema de catalizador da como resultado color y formación de subproductos aceptables durante el procesamiento de poliésteres acíclicos en comparación con 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 mayor parte de los catalizadores de titanio tienen altas tasas de regeneración de acetaldehído en comparación con los de antimonio, pero los catalizadores usados en la presente invención proporcionan una solución al problema del acetaldehído regenerado.

Descripción detallada de las realizaciones

En la fabricación de poliésteres 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 principales. 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 con ramificación de cadena larga tales como ácido trimesínico, ácido trimelítico y su anhídrido. Los polioles adecuados incluyen dietilenglicol, ciclohexanodimetanol, 1,3-propanodiol, 2,2-dimetilpropano-1,3-diol, 1,4-butanodiol, isosorbida; polioles aromáticos tales como resorcinol, hidroquinona; y polioles con ramificación de cadena larga tales como trimetilolpropano y pentaeritritol. En el caso de PET, el poliácido es ácido tereftálico y el poliol es normalmente etilenglicol.

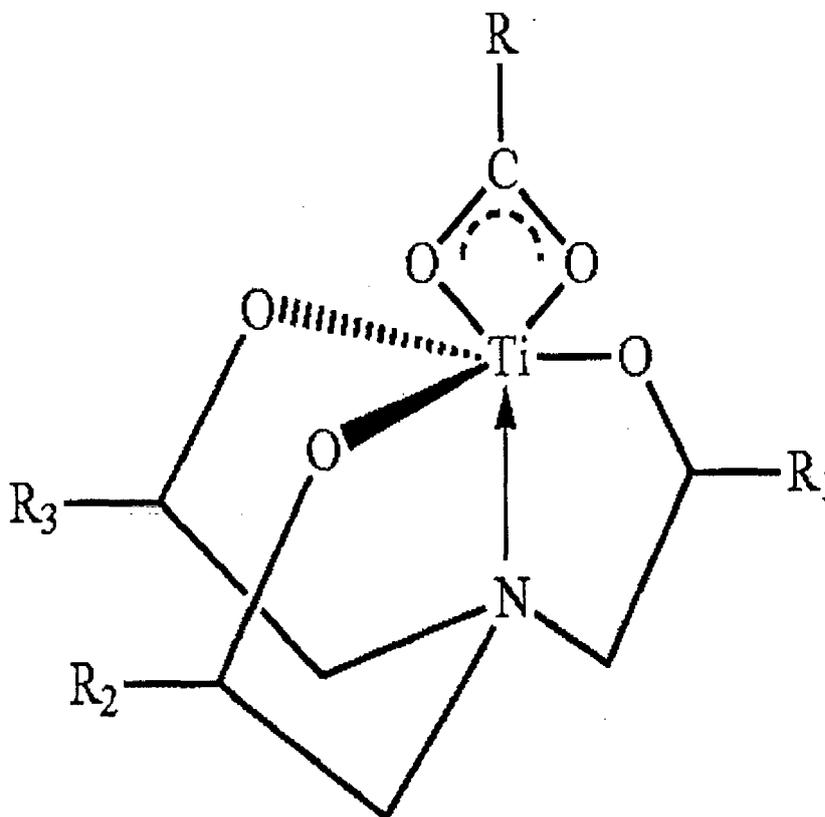
La etapa de esterificación puede llevarse a cabo sin ningún catalizador (autocatálisis), pero normalmente, los compuestos de antimonio pueden catalizar la reacción de esterificación. La etapa de esterificación se realiza normalmente a una temperatura de más de 200°C, más preferiblemente a una temperatura de desde 240°C hasta 270°C, y a una presión de desde 1 hasta 10 bar. Durante la reacción de esterificación, se forma agua como producto de reacción. En algunos casos, se forma alcohol vinílico como subproducto, que se isomeriza de manera

extremadamente rápida para dar acetaldehído.

La segunda reacción principal se denomina policondensación, que es extremadamente importante para el aumento del peso molecular del poliéster. La reacción de policondensación puede incluir dos fases, una fase en estado fundido y una fase en estado sólido. Normalmente, la fase en estado fundido de la etapa de policondensación se realiza a una temperatura de desde 240°C hasta 290°C y a vacío de entre 3 y 0,1 mbar. Normalmente, la fase en estado sólido de la etapa de policondensación se realiza a una temperatura de desde 190°C hasta 230°C y puede realizarse o bien bajo flujo de nitrógeno o bien a vacío de 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. Normalmente, los compuestos de titanio son extremadamente sensibles al agua, puesto que a menudo experimentan 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 conservan una actividad catalítica significativa durante ambas de las reacciones de policondensación (en estado fundido y sólido).

Los atranos están compuestos por dos átomos cabeza de puente unidos en puente mediante restos de tres átomos. Cuando los átomos cabeza de puente interaccionan, se produce un sistema tricíclico (3.3.3.0) (Vercade *et al.*; Coordination Chemistry Reviews (1994), 137, 233-295). En los catalizadores que pueden usarse en el método de la presente invención, el atrano puede ser un atrano de titanio que tiene la siguiente estructura:



en la que R es H, alquilo C₁-C₂₆, arilo o heteroarilo; R₁ es H o metilo o etilo o etenilo o arilo o heteroarilo; R₂ es H o metilo o etilo o etenilo o arilo o heteroarilo y R₃ = H o metilo o etilo o etenilo o arilo o heteroarilo.

En los catalizadores de atrano de titanio que pueden usarse en el método de la presente invención, los seis sitios de coordinación en el átomo de titanio están ocupados. Cuatro sitios están ocupados por un primer ligando (tres enlaces regulares y uno dativo) y dos sitios están ocupados por un segundo ligando (un enlace regular y uno dativo). El primer ligando es una trialcanolamina sustituida o no sustituida, y es preferiblemente trietanolamina, tri-isopropanolamina o una trietanolamina sustituida. El segundo ligando es un ácido orgánico. Puede usarse cualquier ácido, pero preferiblemente el ácido es un ácido carboxílico, e incluso más preferiblemente 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 manera que no se produce unión en puente significativa con otras moléculas.

Los catalizadores de atrano de titanio se usan tanto en la fase en estado fundido como en la fase en estado sólido de la etapa de policondensación a una concentración de desde 5 hasta 250 ppm. El catalizador puede añadirse en forma de un polvo, en cuyo caso puede añadirse al poliácido y poliol (denominándose la mezcla de éstos "pasta" en

el presente documento) antes de la reacción de esterificación. Alternativamente, puede prepararse una disolución que contiene catalizador que comprende el catalizador y un poliol adecuado tal como etilenglicol. La disolución que contiene catalizador puede añadirse a la pasta, directamente a la reacción de esterificación o directamente a la reacción de policondensación. La manera de adición no es crítica, siempre que se evite el contacto directo con el agua, especialmente a temperaturas superiores, 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 normalmente en la técnica anterior.

Los catalizadores de atrano de titanio que pueden usarse en el método de la presente invención pueden sintetizarse usando las siguientes etapas: En primer lugar, se prepara una disolución en alcohol añadiendo un alcóxido de titanio (IV) a un primer disolvente. Preferiblemente el primer disolvente es el alcohol correspondiente al alcóxido en el titanato. Por ejemplo, si el titanato usado es n-butilato de titanio, entonces preferiblemente el primer disolvente es n-butanol. Asimismo, si el titanato es n-propilato de titanio, entonces el primer disolvente preferido es 1-propanol; si el titanato es iso-propilato de titanio, entonces el primer disolvente preferido es alcohol iso-propílico; si el titanato es t-butilato de titanio, entonces el primer disolvente preferido es t-butanol; si el titanato es etilato de titanio, entonces el primer disolvente preferido es alcohol etílico; etc. La disolución en alcohol se prepara bajo nitrógeno.

A continuación, se añade lentamente un ácido orgánico bajo nitrógeno a la disolución en alcohol en una cantidad tal que la razón molar de titanato con respecto a ácido orgánico es de 1:1. Se obtiene como resultado una disolución de un titanato sustituido con ácido. Preferiblemente, el ácido es un ácido carboxílico. Más preferiblemente, el ácido carboxílico es ácido acético. Preferiblemente, se añade el ácido orgánico a la disolución en alcohol a una temperatura de desde 20°C hasta 50°C y a presión normal.

A continuación, se añade lentamente una trialcanolamina sustituida o no sustituida bajo nitrógeno a la disolución de titanato sustituido con ácido en una cantidad tal que la razón molar de titanato con respecto a trialcanolamina es de 1:1. Preferiblemente, la trialcanolamina es trietanolamina, tri-isopropanolamina o una trietanolamina sustituida. Preferiblemente, se añade la trialcanolamina a la disolución 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, un alcohol líquido, y catalizador impuro disuelto en el alcohol líquido.

Opcionalmente, puede separarse el precipitado sólido del resto de la mezcla, por ejemplo, por medio de filtración, y entonces puede purificarse el catalizador precipitado sólido tal como se describe a continuación. Sin embargo, preferiblemente, se deja que el precipitado sólido permanezca con el resto de la mezcla y se purifica la totalidad de la mezcla tal como se describe a continuación.

Entonces se purifica el catalizador impuro. En primer lugar, se elimina el primer disolvente por medio de evaporación a vacío a temperaturas por debajo de 50°C, dejando un precipitado sólido. Entonces 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, basándose en el peso de tolueno, y se somete a ebullición para eliminar sustancias residuales tales como alcohol, éster y trazas de agua. Se filtra en caliente la suspensión resultante, y se secó y almacenó a vacío la torta de filtro (blanca).

El catalizador de atrano de titanio resultante puede usarse para la fabricación de resinas usadas para botellas, películas, fibras y otras aplicaciones. Los catalizadores de atrano de titanio también pueden usarse para diferentes procedimientos, tales como, por ejemplo, los denominados "procedimientos de alta IV".

Es posible añadir pequeñas cantidades 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 su capacidad. Incluso hasta 10 ppm de catalizador de atrano de titanio (2 ppm de titanio) pueden aumentar las tasas de policondensación y esterificación de modo que aumentan la capacidad.

Ejemplos

Métodos

Se usan los siguientes métodos en los ejemplos.

Medición de la viscosidad intrínseca

Preparación de muestras

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

Medición

Se realizan las mediciones con un viscosímetro micro-UBBELOHDE de tipo MII capilar n.º 536 20 (corresponde con

la parte 2 de la norma DIN 51 562). El número de mediciones del tiempo de gota es de 3. El límite superior de desviación del tiempo de gota aceptado es del 0,2%. Límite superior de tolerancia de temperatura: 25°C +- 0,03 K. El cálculo se realiza según la ecuación de BILLMEYER en dl/g.

Medición del color

5 *Equipo*

Espectrofotómetro LUCI 100 (Dr. Lange GmbH) con el software SPECTRAL QC

Intervalo espectral: 380-720 nm

Principio: reflexión difusa, d/8°

Cubeta: 34 mm, altura 25 mm

10 Punto de medición: 10 mm

Fuente luminosa: luz del día D65/10

Referencia:

Patrones blancos y negros (LZM 128).

Se usa el equipo cuando los patrones de referencia alcanzan los siguientes valores de XYZ.

15 Con una variación mayor, es necesaria una nueva etapa de calibración en el instrumento 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:

Se mide la muestra como gránulos. La cubeta debe estar limpia y se llena hasta al menos ¾ del total. Se mide la muestra ocho veces, y para cada medición se llena la cubeta con nuevos gránulos. Se calcula el valor promedio de las 8 mediciones usando el software SPECTRAL QC.

20 Determinación de la generación de acetaldehído

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 razón longitud:diámetro de 20. Se alimenta la resina secada a 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. Entonces se inyecta la masa fundida resultante al interior de un molde enfriado a presión. Parámetros de procesamiento:

25

Secado:

Instrumento: horno de secado por aire circulado UT20 de Heraeus Instruments.

Temperatura: 120°C.

Duración: 12 horas.

30 Moldeo por inyección

Máquina: ES 200-50 de Engel Co.

Temperaturas de cilindro: 277/277/277/277°C

Velocidad de husillo: 42 rpm

Tiempo de enfriamiento: 10 segundos

35 Tiempo de presión de permanencia: 10 segundos

Tiempo de retención de la masa fundida: 2,5 minutos.

Se determina el contenido en acetaldehído de las resinas procesadas según el siguiente método: En primer lugar, se muelen los diversos materiales con una criba de 1 mm en un molino centrífugo de RETSCH Co. (ZM1) en presencia

de nitrógeno líquido. Se colocan aproximadamente de 0,1 g a 0,3 g del material molido en el interior de una botella de muestra de 22 ml y se sella con un sello de politetrafluoroetileno. Se calientan las botellas de muestra a temperatura controlada en un horno de espacio de cabeza (inyector automático de espacio de cabeza HS-40 XL de Perkin Elmer) a 150°C durante 90 minutos, y posteriormente se analizan mediante cromatografía de gases (AutoSystem XL de CG de Perkin Elmer) con un patrón externo. Se prepara la curva de calibración mediante la evaporación completa de disoluciones acuosas de diferentes contenidos en acetaldehído.

Las especificaciones de equipo para la determinación de acetaldehído son tal como sigue:

Condiciones del inyector automático de espacio de cabeza:

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

Condiciones del cromatógrafo de gases:

- Columna: 1,8 m x 1/8 de pulgada de acero inoxidable
- 15 Relleno: Porapak Q, 80/100 de malla
- Gas portador: nitrógeno, 30 ml/min
- Gas combustible: hidrógeno
- Aire: aire sintético
- Temperatura de columna: 140°C
- 20 Temperatura de detector: 220°C

Se realizan los ensayos en un reactor discontinuo de 200 l (miniplanta en Pisticci). Este reactor está equipado con un agitador espiral con accionamiento hidráulico (sistema de control de velocidad para medición a velocidad/par motor constante) y un sistema de calentamiento de aceite (temperatura máx. de 300°C) para el reactor y un segundo sistema de calentamiento (275°C) para la placa de válvula/orificio de salida. El agitador espiral transporta el producto desde el fondo hacia arriba en la pared con un espacio con respecto a la pared de 1,5 cm. El nivel de llenado en el reactor es de aproximadamente el 40%.

Ejemplo 1 – Preparación de catalizador de atrano de titanio

Se añaden con agitación 0,4 moles de n-butirato de titanio a 500 ml de n-butanol en una atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente. Tras esto, se añaden lentamente 24 g de ácido acético glacial (0,4 moles) a temperatura ambiente a la disolución de n-butirato de titanio en n-butanol. El color de la disolución cambia a ligeramente amarillo. Se agita durante 10 minutos adicionales. Se añaden gota a gota 59,67 g de trietanolamina a la disolución con agitación. La temperatura aumenta en 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 determinado periodo de tiempo (entre 0,5 y 50 h).

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

Se añade el sólido de color blanquecino a ámbar resultante a 500 ml de tolueno. Se somete a ebullición en este disolvente para eliminar alcohol, éster y trazas de agua. Se filtra en caliente la suspensión resultante, y se secó y almacenó a vacío la torta de filtro (blanca). El atrano resultante tiene un punto de fusión mayor de 200°C. El rendimiento está en el intervalo del 60 al 90% (basándose en titanio).

Ejemplo 2 - PET producido usando catalizador de atrano de titanio

Fórmula para un ensayo que usa catalizador de titanio:

Se alimentan al interior de la mezcladora de pastas monoetilenglicol (MEG) (29,5 kilogramos), 34,65 gramos de una disolución acuosa de hidróxido de tetrametilamonio (TMAH, usado para inhibir la formación de dietilenglicol) (50 ppm), 15 partes por millón (ppm) de titanio como catalizador (añadidos como 5,9 g de atrano de titanio) y un colorante que comprende Polysynthren RBL (0,288 g o 4 ppm) y Polysynthren GFP (4 ppm). Con agitación (2 agitadores a 3.600 min⁻¹), se añaden 60,675 kilogramos de ácido tereftálico purificado (PTA) y 1,44 kilogramos de ácido isoftálico (IPA) al interior de una mezcladora de pastas, que es un recipiente usado para mezclar las materias primas antes de alimentarse al interior de un reactor. Se purga el reactor con nitrógeno durante aproximadamente

5 minutos. Entonces se alimenta la pasta de MEG/PTA al interior del reactor. Tras la esterificación, se disminuye la presión hasta 1,5 bar (absolutos) en 10 minutos; seguido por la adición de un compuesto de fósforo que se añade como estabilizador (2,675 g de ácido fosfórico o 10 ppm de fósforo.)

Esterificación:

5 Los puntos de referencia para la temperatura y la presión del reactor para la primera etapa de esterificación son de aproximadamente 235°C y 2,6 bar (absolutos). La velocidad del agitador es de 80 min⁻¹. En la columna se separa la fase gaseosa para dar etilenglicol (EG) y agua. Se recircula el EG de vuelta al reactor. Se recoge el agua condensada (en la parte superior de la columna) en un tanque. Durante el tiempo de esterificación la temperatura del producto aumenta hasta 270°C. La ejecución de la esterificación dura aproximadamente 200 minutos.

10 *Policondensación de fase en estado fundido:*

Tras la esterificación, se disminuye la presión absoluta del reactor en cuatro etapas:

1. Disminución de la presión hasta 1,5 bar (absolutos) en 10 minutos; adición del compuesto estabilizador de fósforo (ácido fosfórico);

2. Disminución de la presión hasta 1 bar (absoluto).

15 3. Disminución de la presión hasta 400 mbar (absolutos) en 15 minutos.

4. Disminución de la presión hasta 100 mbar (absolutos) en 15 minutos seguido por una disminución rápida hasta 2-4 mbar (absolutos).

Se proporciona el compuesto de fósforo al interior del reactor desde un tanque de catalizador separado. Se purga el tanque de catalizador con nitrógeno antes de añadir la disolución de ácido fosfórico en etilenglicol. Mediante un valor fijo para la presión hidráulica (5 bar), se disminuye la velocidad del agitador hasta 35 min⁻¹. Durante la policondensación, la temperatura del producto aumentó hasta 275°C. Se termina la policondensación a un valor fijo para la presión hidráulica del accionamiento hidráulico. Durante el vaciado del reactor tras la fase en estado fundido se enfría el poliéster altamente viscoso en un baño de agua, y se granulan las hebras así formadas.

20

Policondensación en estado sólido (SSP).

25 El reactor de SSP es un reactor de lecho fluidizado (lecho pulsado) de la empresa BÜHLER. El reactor tiene una capacidad de lote de 3 kilogramos. Se tratan los gránulos de PET en una corriente de nitrógeno caliente (125 Nm³/h) a presión normal. La cristalización, el secado y la SSP son procedimientos discontinuos con el mismo flujo de nitrógeno. Se elimina aproximadamente el 10% del nitrógeno de la corriente tras pasar por los gránulos y se reemplaza por nitrógeno nuevo. El punto de rocío del nitrógeno es de -55°C. La tabla 1 muestra los resultados.

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

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

Se alimentan al interior de la mezcladora de pastas MEG (29,5 kilogramos), 34,65 gramos de TMAH (50 ppm), 230 ppm de antimonio (añadido como 40,25 g de acetato de antimonio, usado como catalizador) y 10 ppm de cobalto (añadido como 3,035 g de acetato de cobalto, usado como colorante). Con agitación (2 agitadores a 3.600 min⁻¹), se añaden 60,675 kilogramos de PTA y 1,44 kilogramos de IPA al interior de la mezcladora de pastas. Se purga el reactor con nitrógeno durante aproximadamente 5 minutos. Se alimenta la pasta de MEG/PTA al interior del reactor. Tras la esterificación, se disminuye la presión hasta 1,5 bar (absolutos) en 10 minutos; seguido por la adición de un compuesto de fósforo (2,675 gramos de ácido fosfórico o 10 ppm de fósforo) usado como estabilizador. Se llevan a cabo la esterificación, la policondensación de fase en estado fundido y la policondensación en estado sólido tal como se describe en el ejemplo 2. La tabla 1 muestra los resultados.

35

40

Tabla 1	Duración de la policondensación de fase en estado fundido (min)	Viscosidad intrínseca (IV) (fase en estado fundido) (dl/g)	Color b (fase en estado fundido)	IV (SSP) (dl/g)	Color b (SSP)	Acetaldehído (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

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

REIVINDICACIONES

1. Método para producir un poliéster que comprende:
esterificar un poliácido y un poliol para producir un monómero; y
5 polimerizar el monómero por medio de policondensación en presencia de un catalizador que contiene atrano para formar un poliéster acíclico.
2. Método según la reivindicación 1, en el que el catalizador que contiene atrano es un catalizador de atrano de titanio.
3. Método según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el poliácido es ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido naftalenodicarboxílico, ácido trimesínico, ácido trimelítico o su anhídrido.
- 10 4. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el poliol es etilenglicol, dietilenglicol, ciclohexanodimetanol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, isosorbida, resorcinol, hidroquinona, trimetilolpropano o pentaeritritol.
- 5 5. Método según la reivindicación 4, en el que el poliéster es poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poli(tereftalato de trimetileno) o poli(naftalato de etileno).
- 15 6. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el catalizador está presente en la etapa de policondensación en una concentración de desde 5 hasta 250 ppm.
7. Método según la reivindicación 1, en el que la etapa de esterificación se realiza a una temperatura de más de 200°C.
- 20 8. Método según la reivindicación 1, en el que la etapa de policondensación, que comprende una fase en estado fundido y una fase en estado sólido, se realiza a una temperatura de desde 260°C hasta 290°C para la fase en estado fundido y a una temperatura de desde 190°C hasta 230°C para la fase en estado sólido.
9. Método según la reivindicación 1, en el que la etapa de esterificación se realiza a una presión de desde 1 hasta 10 bar.
- 25 10. Método según la reivindicación 1, en el que la etapa de policondensación, que comprende una fase en estado fundido y una fase en estado sólido, se realiza a una presión de desde 3,0 hasta 0,1 mbar.