(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 550 187**

(51) Int. CI.:

C08G 63/00 (2006.01)
C08G 63/78 (2006.01)
C08K 5/49 (2006.01)
B01J 23/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.12.2012 E 12008668 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.07.2015 EP 2749584**

(54) Título: **Procedimiento para la producción de un poli(tereftalato de etileno)**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.11.2015

(73) Titular/es:

CLARIANT INTERNATIONAL LTD (100.0%)
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz, CH

(72) Inventor/es:

DONGIOVANNI, ERNESTO y
SUPAT, KORADA

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

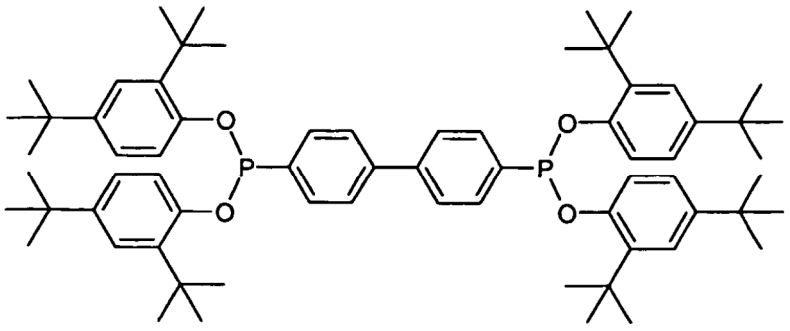
Procedimiento para la producción de un poli(tereftalato de etileno)

El invento se refiere a un perfeccionamiento en la producción de un poli(tereftalato de etileno) (que se denominará en lo sucesivo "PET").
Un PET se puede producir, tal como es bien conocido, mediante el intercambio de ésteres del tereftalato de dimetilo con el etilenglicol o mediante una esterificación directa del etilenglicol y del ácido tereftálico, seguida por una polimerización por condensación (denominada aquí en lo sucesivo "policondensación") en la presencia de un catalizador tal como trióxido de antimonio. El producto de PET puede luego ser extrudido y granulado para producir unos pedacitos poliméricos.
Luego los pedacitos poliméricos son sometidos a una polimerización en estado sólido con el fin de aumentar la viscosidad intrínseca del polímero y eliminar el acetaldehído que se ha producido en los gránulos o nódulos durante la producción. Es ampliamente conocido en la especialidad que la viscosidad intrínseca de un PET puede ser aumentada por medio de una polimerización en estado sólido realizada en presencia o bien de aire o de un gas inerte. También es ampliamente conocido en la especialidad que se puede usar una polimerización en estado sólido con el fin de eliminar el acetaldehído que está contenido en los pedacitos de poliéster, como se divulga en el documento de patente de los EE.UU. US 5.874.517. El intercambio de ésteres del tereftalato de dimetilo y el etilenglicol es un método que es desventajoso desde el punto de vista de realización del proceso a causa de la necesidad de reciclar el metanol que se pone en libertad mediante la reacción de transesterificación.

Es un objetivo del presente invento proporcionar un procedimiento para la producción de un poli(tereftalato de etileno) que, más específicamente, es útil para producir botellas de bebidas, de una manera simple y económica que en particular reduzca el período de tiempo de policondensación (denominado aquí en lo sucesivo "tiempo de PC") para llegar al deseado PET de calidad para botellas.

Se encontró que este objetivo se cumple por medio de un procedimiento que comprende una esterificación directa del ácido tereftálico (denominado aquí en lo sucesivo "PTA") y del mono(etilen glicol) (denominado aquí en lo sucesivo "MEG") y una adición de ciertos aditivos seleccionados en un momento específico del proceso.

De acuerdo con el presente invento, se proporciona un procedimiento para producir una resina de poliéster, dicho procedimiento comprende las etapas de
(i) proporcionar una mezcla del ácido tereftálico, del mono(etilen glicol), de un catalizador de policondensación que contiene antimonio, de un agente estabilizador que contiene fósforo, el cual comprende un compuesto de la fórmula (I)



(I)

y opcionalmente de un aditivo para la corrección del color que contiene iones de cobalto;
(ii) calentar dicha mezcla a una temperatura de 220 a 270°C para proporcionar el bis-(éster hidroxietílico) del acido tereftálico (denominado aquí en lo sucesivo "BHET");
(iii) realizar una policondensación de dicho bis-(éster hidroxietílico) del acido tereftálico a una temperatura comprendida entre 280 y 310°C a una presión reducida.

En cuanto a la etapa (i):
Los términos "poli(tereftalato de etileno) " y "PET" tal como se usan en el presente contexto, se usan en general para incluir unos polímeros de alto peso molecular que se preparan condensando el etilen glicol con el tereftalato de dimetilo o con el ácido tereftálico indiferentemente de como se preparen.

Además de esto, se entiende que estos términos incluyen unos polímeros de poli(tereftalato de etileno) bien conocidos, que son modificados mediante la inclusión de unas cantidades secundarias, p.ej. de menos que aproximadamente 20 por ciento en peso del polímero, de unos comonómeros o unos agentes de modificación, tal como por lo demás es bien conocido. Dichos comonómeros o agentes de modificación incluyen unos dioles y polioles aromáticos y alifáticos; unos ácidos carboxílicos aromáticos y alifáticos o unas moléculas individuales que contienen una funcionalidad tanto de un ácido carboxílico como de un alcohol. Unos ejemplos de dioles incluyen el 1,4-butanodiol, el ciclohexanodimetanol, el di(etilen glicol) y/o el 1,3-propanodiol. Unos ejemplos de diácidos carboxílicos incluyen el ácido isoftálico, el ácido adípico, el ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico y el ácido p-hidroxi benzoico. Se pueden usar también unas cantidades secundarias de unos agentes de ramificación de las cadenas y/o de unos agentes de terminación de las cadenas. Dichos agentes de ramificación de las cadenas incluyen, por ejemplo, unos ácidos polifuncionales y/o unos alcoholes polifuncionales tales como el trimetilol propano y el pentaeritritol. Los agentes de terminación de las cadenas incluyen unos alcoholes monofuncionales y/o unos ácidos carboxílicos monofuncionales tales como el ácido esteárico y el ácido benzoico. Se pueden usar también unas mezclas de los agentes de ramificación de las cadenas y de terminación de las cadenas. Aunque se entiende que los términos poli(tereftalato de etileno) y PET incluyen unos polímeros de poli(tereftalato de etileno) que contienen unas cantidades secundarias de unos agentes de modificación o de ramificación de las cadenas, solamente con finalidades de ilustración, el resto de esta memoria descriptiva está dirigido generalmente a un PET que no contiene dichos agentes de modificación o de ramificación de las cadenas que se añaden.

La relación molar del PTA y del MEG es tal que se puede producir una policondensación, a saber de manera preferible en unas cantidades aproximadamente equimolares, de manera preferible en una relación comprendida entre 1 : 1 y 1 : 1,4, de manera más preferible comprendida entre 1 : 1,1 y 1 : 1.3, de manera sumamente preferible comprendida entre 1 : 1,1 y 1 : 1,25 de PTA : MEG.

La cantidad del catalizador de policondensación que contiene antimonio está situada de manera conveniente entre 150 y 450 ppm (partes por millón), de manera preferible entre 200 y 400 ppm, de manera más preferible entre 200 y 300 ppm, de manera sumamente preferible entre 225 y 275 ppm, en peso, calculado como Sb, de la mezcla de reacción.
El catalizador de policondensación que contiene antimonio se selecciona de manera preferible entre el conjunto que se compone de trióxido de antimonio, oxalato de antimonio, glucóxido de antimonio, butóxido de antimonio y dibutóxido de antimonio, de manera sumamente preferida es el trióxido de antimonio.

La cantidad del agente estabilizador que contiene fósforo, que comprende un compuesto de la fórmula (I), es tal que la cantidad de P está situada de manera conveniente entre 1 y 20 ppm, de manera preferible entre 2 y 15 ppm, de manera más preferible entre 3 y 10 ppm, de manera sumamente preferible entre 4 y 7,5 ppm, en peso de la mezcla de reacción.
Dicho agente estabilizador que contiene fósforo, que comprende un compuesto de la formula (I), es de manera conveniente un producto de reacción del tricloruro de fósforo con el 1,1'-bifenilo y el 2,4-bis(1,1-dimetiletil)-fenol, disponible comercialmente de la entidad Clariant bajo el nombre de ®Hostanox P-EPQ, CAS 38613-77-3.

La cantidad del aditivo para la corrección del color que contiene iones de cobalto está situada de manera conveniente entre 0 y 100 ppm, de manera preferible entre 0 y 50 ppm, de manera más preferible entre 5 y 50 ppm, de manera sumamente preferible entre 10 y 30 ppm, en peso de la mezcla de reacción. Dicho aditivo para la corrección del color que contiene iones de cobalto es de manera preferible el acetato de cobalto(II) o un hidrato del mismo.

En cuanto a la etapa (ii):
La reacción de condensación para proporcionar el BHET como un producto intermedio se lleva a cabo de manera preferible a una temperatura comprendida entre 240 y 270°C, de manera más preferible entre 250 y 265°C. La reacción de condensación se lleva a cabo de manera conveniente a una presión elevada, de manera preferible a 1,2 hasta 10 bares, de manera más preferible a 2 hasta 5 bares. El agua que se forma durante la condensación es retirada de manera preferible desde la mezcla de reacción.

En cuanto a la etapa (iii):
La reacción de policondensación se lleva a cabo de manera preferible a una temperatura situada entre 280 y 300°C, de manera más preferible entre 285 y 295°C, a una presión reducida situada por debajo de 100 mbar, de manera preferible por debajo de 20 mbar, de manera más preferible por debajo de 10 mbar, de manera conveniente mientras que se retira el agua de policondensación. Como un límite inferior, es suficiente el de 0,5 a 1 mbar.

La reacción de policondensación se lleva a cabo durante un cierto período de tiempo hasta que se obtenga un poliéster con la deseada viscosidad intrínseca. La viscosidad intrínseca del PET es en general de desde aproximadamente 0,40 hasta 1,0, de manera preferible de desde aproximadamente 0,50 hasta 0,85, de manera más preferible de desde aproximadamente 0,55 hasta aproximadamente 0,80, de manera sumamente preferible desde aproximadamente 0,55 hasta aproximadamente 0,70, decilitros por gramo, basada en los cálculos hechos a partir de

unas mediciones en o-clorofenol a 25°C. El intervalo preferido específico de la viscosidad intrínseca depende del uso final. La medición de la viscosidad intrínseca se lleva a cabo a cabo de acuerdo con la norma DIN 53728.

El producto de reacción PET puede luego ser extrudido a una temperatura elevada dentro de agua y dejado solidificar allí. El PET sólido puede luego ser granulado por unos medios bien conocidos por los expertos en esta especialidad. Por ejemplo, el PET puede ser granulado usando un aparato granulador que trabaja bajo el agua.
El PET que es útil en el presente invento puede estar en cualquier forma tal como la de nódulos, pedacitos o gránulos, que tienen preferiblemente un tamaño y una forma relativamente uniformes. Por facilidad de referencia, el PET será citado aquí en lo sucesivo como pedacito de PET, pero se entiende que el presente invento es aplicable a un PET que tiene cualquier forma y se entiende que el término “pedacito de PET” incluye un PET que tiene cualquier forma.
En una forma de realización alternativa, un PET se puede producir usando un procedimiento continuo en el que el producto de reacción del PET es extrudido directamente a la forma final, en vez de a la de un pedacito.
Dicha extrusión directa es conocida en la especialidad para su uso en la producción de películas, fibras y otros artículos.

La presencia de todos los ingredientes especificados en la etapa (i) antes de la etapa de comienzo (ii) es crítica para obtener los deseados períodos de tiempo de policondensación más cortos. Unos tiempos de PC más cortos permiten un rendimiento aumentado de producción del polímero, produciendo de esta manera una resina de PET que es atractiva de una manera significativamente más económica.

Ejemplo 1:
La polimerización se lleva a cabo en una unidad clásica de producción a escala semi-técnica para una polimerización en dos etapas del ácido tereftálico (PTA) y del mono(etilen glicol) (MEG), que es capaz de producir aproximadamente 5 kg de pedacitos de PET.
El PTA y el MEG se cargan en una relación molar PTA:MEG de 1:1,2. Se añaden antes del proceso todos los otros materiales de partida, que son el catalizador (Sb_2O_3: dosificado para contener 250 ppm de Sb en la mezcla de reacción), el aditivo para la corrección del color (acetato de (Co(II): dosificado para contener 25 ppm de Co en la mezcla de reacción) y el agente estabilizador que contiene fósforo (Hostanox P-EPQ: dosificado para contener 5 ppm de P en la mezcla de reacción).

En la primera etapa de reacción (ii), la esterificación directa se lleva a cabo a 260 °C a una presión de 3,76 bares para formar el compuesto intermedio bis-(éster hidroxietílico) del acido tereftálico (BHET). En la segunda etapa de reacción (iii) la policondensación del BHET se realiza a 290 °C mediando retirada del agua a una presión de 2 mbar para llegar a un poliéster PET que tiene una viscosidad intrínseca de 0,6 dl/g. La medición de la viscosidad intrínseca se lleva a cabo de acuerdo con la norma DIN 53728.

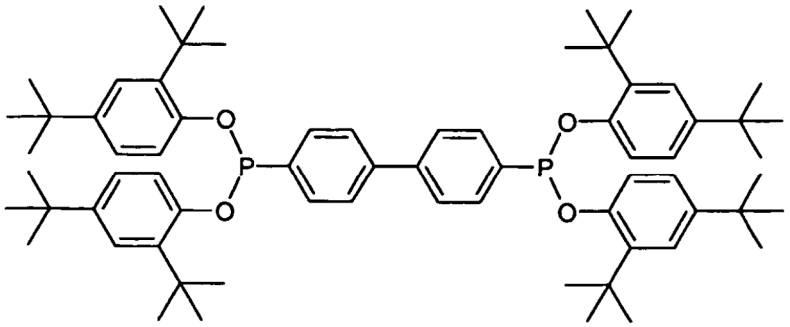
Ejemplo 2 (comparativo)
La polimerización se lleva a cabo tal como se describe en el Ejemplo 1, excepto que el Hostanox P-EPQ, dosificado para contener 5 ppm de P en la mezcla de reacción, se reemplaza por el CEPA (= ácido 2-carboxietil fosfónico) dosificado para contener 5 ppm de P en la mezcla de reacción.

Ejemplo 3 (comparativo)
La polimerización se lleva a cabo tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, excepto que el catalizador de policondensación trióxido de antimonio está ausente en la mezcla de reacción de partida y se añade después de haber finalizado la etapa (ii).

Ejemplo	Hostanox P-EPQ [ppm de fósforo]	CEPA [ppm de fósforo]	Sb_2O_3 añadido	Tiempo de PC [min]
1	5 ppm	0	en la etapa (i)	87
2 (Comp.)	0	5 ppm	en la etapa (i)	100
3 (Comp.)	5 ppm	0	después de la etapa (ii)	110

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir una resina de poliéster, dicho procedimiento comprende las etapas de
(i) proporcionar una mezcla del ácido tereftálico, del mono(etilen glicol), de un catalizador de policondensación que contiene antimonio, de un agente estabilizador que contiene fósforo, el cual comprende un compuesto de la fórmula (I)



(I)

y opcionalmente de un aditivo para la corrección del color que contiene iones de cobalto;
(ii) calentar dicha mezcla a una temperatura de 220 a 270°C para proporcionar el bis-(éster hidroxietílico) del acido tereftálico;
(iii) realizar una policondensación de dicho bis-(éster hidroxietílico) del acido tereftálico a una temperatura comprendida entre 280 y 310°C a una presión reducida

2. El procedimiento como se reivindica en la reivindicación 1, en el que la relación molar del ácido tereftálico y del mono(etilen glicol) está situada entre 1 : 1 y 1 : 1,4 de ácido tereftálico : mono(etilen glicol).

3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que la relación molar del ácido tereftálico y del mono(etilen glicol) está situada entre 1 : 1 y 1 : 1,25 de ácido tereftálico : mono(etilen glicol).

4. El procedimiento como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 3, en el que la cantidad del catalizador de policondensación que contiene antimonio está situada entre 150 y 450 ppm en peso, calculada como Sb, de la mezcla de la etapa (i).

5. El procedimiento como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 4, en el que la cantidad del catalizador de policondensación que contiene antimonio está situada entre 225 y 275 ppm en peso, calculada como Sb, de la mezcla de la etapa (i).

6. El procedimiento como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 5, en el que el catalizador de policondensación que contiene antimonio se selecciona entre el conjunto que consiste en trióxido de antimonio, oxalato de antimonio, glucóxido de antimonio, butóxido de antimonio y dibutóxido de antimonio.

7. El procedimiento como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 6, en el que el catalizador de policondensación que contiene antimonio es el trióxido de amonio.

8. El procedimiento como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 7, en el que la cantidad del agente estabilizador que contiene fósforo que comprende un compuesto de la fórmula (i) es tal que la cantidad de P está situada entre 1 y 20 ppm en peso de la mezcla de la etapa (i).

9. El procedimiento como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 8, en el que la cantidad del agente estabilizador que contiene fósforo que comprende un compuesto de la fórmula (i) es tal que la cantidad de P está situada entre 4 y 7,5 ppm en peso de la mezcla de la etapa (i).

10. El procedimiento como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 9, en el que la cantidad del aditivo para la corrección del color que contiene iones de cobalto está situada entre 0 y 100 ppm en peso de la mezcla de la etapa (i).

11. El procedimiento como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 10, en el que el aditivo para la corrección del color que contiene iones de cobalto es el acetato de cobalto(II) o un hidrato del mismo.

12. El procedimiento como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta11, en el que la etapa (ii) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 250 y 265°C.

13. El procedimiento como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta12, en el que la etapa (ii) se lleva a cabo una presión comprendida entre 1,2 y 10 bares.

14. El procedimiento como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta13, en el que la etapa (iii) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 285 y 295°C.

15. El procedimiento como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta14, en el que la etapa (iii) se lleva a cabo a una presión situada por debajo de 100 mbar.