

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 959**

51 Int. Cl.:

C08G 63/82 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.09.2010 PCT/JP2010/066107**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.03.2011 WO11034156**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.09.2010 E 10817269 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2017 EP 2479204**

54 Título: **Catalizador de policondensación para la producción de poliésteres y método de producción de poliésteres que lo utiliza**

30 Prioridad:

15.09.2009 JP 2009212938

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

18.09.2017

73 Titular/es:

**SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. (100.0%)
2, Ebisujimacho 5-cho Sakai-ku
Sakai-shi, Osaka 590-8502, JP**

72 Inventor/es:

**TABATA KEIICHI;
KAMON AKIHIRO;
NAITO JUN y
IKEGAWA KEIICHI**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 632 959 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 de policondensación para la producción de poliésteres y método de producción de poliésteres que lo utiliza

5

Campo técnico

La presente invención se relaciona con un método para producir un catalizador de policondensación para la producción de poliésteres.

10

Técnica anterior

Los poliésteres tipificados por el tereftalato de polietileno, el tereftalato de polibutileno y el naftalato de polietileno son excelentes en cuanto a propiedades mecánicas y químicas y se usan en una amplia variedad de campos, incluyendo fibras para ropa y materiales industriales, películas o láminas para materiales de empaquetamiento o cintas magnéticas, botellas, que son artículos moldeados huecos, revestimientos de aparatos eléctricos o electrónicos y otros tipos de artículos moldeados o componentes.

15

Ciertos poliésteres representativos, a saber, poliésteres compuestos por componentes de ácidos dicarboxílicos aromáticos y componentes de alquilenglicol como constituyentes principales, tales como el tereftalato de polietileno, son producidos preparando primeramente bis(2-hidroxiethyl)tereftalato (BHET) y oligómeros que lo contienen mediante una reacción de esterificación entre ácido tereftálico y etilenglicol o transesterificación de tereftalato de dimetilo y etilenglicol, y sometidos luego a policondensación en fusión a vacío a altas temperaturas en presencia de un catalizador de policondensación.

20

25

Como tal catalizador de policondensación para producir poliésteres, el trióxido de antimonio ha sido hasta ahora ampliamente conocido. El trióxido de antimonio es un catalizador que resulta barato y que tiene una excelente actividad catalítica; sin embargo, presenta algunos problemas. Por ejemplo, se produce una precipitación de metal antimonio durante la policondensación de las materias primas para el poliéster, obscureciéndose así el poliéster resultante, o contaminándose el poliéster resultante con sustancias extrañas.

30

Por lo tanto, se sabe que un álcali, tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, debe estar presente en un sistema de reacción junto con un catalizador en la producción de poliéster, de tal forma que se pueda evitar la coloración del poliéster obtenido (véase la literatura de patente 1). También en el caso de un catalizador de trióxido de antimonio, se sabe que, cuando se usa junto con cierta cantidad de óxido de sodio y óxido de hierro, el tono de color del poliéster obtenido puede mejorar (véase la literatura de patente 2). Sin embargo, en los últimos años, dado que el trióxido de antimonio es inherentemente venenoso, se ha esperado desarrollar un catalizador libre de antimonio.

35

En tal situación, como catalizador de policondensación para producir poliésteres por intercambio de éster de tereftalato de dimetilo y etilenglicol, se proponen, por ejemplo, el titanato de glicol (véase la literatura de patente 3) y el tetraalcoxítanio (véase la literatura de patente 4). En los últimos años, se ha propuesto utilizar como catalizador de policondensación un compuesto de titanio sólido que se obtiene por hidrólisis de un haluro de titanio o de un alcóxido de titanio para obtener hidróxidos de titanio, y calentamiento después de los hidróxidos a una temperatura de 30-350°C para deshidratarlos y secarlos (véanse las literaturas de patente 5 y 6).

45

Los catalizadores de titanio antes descritos tienen en muchos casos una gran actividad de polimerización, pero, por otro lado, los poliésteres obtenidos usando dichos catalizadores de titanio resultan tener un color amarillo y tienen problemas, en el sentido de que se degradan y colorean fácilmente cuando se moldean en fusión, además de ser inferiores en cuanto a transparencia.

50

Para resolver dichos problemas antes mencionados, se propone un catalizador que se obtiene añadiendo una solución acuosa de tetracloruro de titanio y una solución acuosa de hidróxido de sodio simultáneamente a una suspensión acuosa de partículas de una base sólida, tal como hidróxido de magnesio o hidrotalcita, para hidrolizar el tetracloruro de titanio y formar una capa de revestimiento de ácido titánico sobre las superficies de las partículas de la base sólida (véase la literatura de patente 7). Sin embargo, también en la producción de poliésteres usando dicho catalizador, los poliésteres obtenidos tienen un matiz que aún se ha de mejorar. Además, cuando se realiza la policondensación a una elevada temperatura y a presión reducida, se ve que el poliéster formado se degrada en parte por reacciones colaterales posiblemente debido al catalizador usado.

55

60

La literatura de patente 8 describe un método para producir un catalizador para la producción de poliéster que consiste en hidrolizar un compuesto de titanio orgánico en un solvente orgánico en el que hay partículas de una base sólida dispersas.

La literatura de patente 9 describe un catalizador para la producción de poliéster que tiene partículas de base sólida con una capa de revestimiento interno de óxido de silicio y/o aluminio y/o zirconio, y una capa externa de ácido titánico.

- 5 [Literatura de patente 1] JP-B-S38-2143
 [Literatura de patente 2] JP-A-H09-291141
 [Literatura de patente 3] JP-B-S46-3395
 [Literatura de patente 4] JP-A-S49-57092
 [Literatura de patente 5] JP-A-2001-64377
 10 [Literatura de patente 6] JP-A-2001-114885
 [Literatura de patente 7] JP-A-2006-188667
 [Literatura de patente 8] WO-A-2009-025312
 [Literatura de patente 9] JP-A-2008-007588

15 **Divulgación de la invención**

Problemas que la invención ha de resolver

20 Los presentes inventores han realizado una investigación intensiva con objeto de resolver los problemas antes mencionados implicados en los catalizadores de policondensación convencionales para la producción de poliésteres y, como resultado, han llegado a la presente invención. Han obtenido un catalizador de policondensación añadiendo una solución acuosa de un haluro de titanio a una suspensión acuosa en la que hay dispersas partículas de una base sólida para hidrolizar el haluro de titanio en ausencia de un álcali hidrosoluble, para formar así sobre las superficies de las partículas de base sólida una capa de revestimiento de ácido titánico en un contenido predeterminado en relación a la base sólida. Han visto además que el uso del catalizador hace posible obtener poliésteres que tienen un elevado peso molecular con una gran actividad de polimerización inhibiéndose al mismo tiempo la degradación de los poliésteres formados posiblemente por reacciones colaterales debido al catalizador usado, y que tienen un matiz notablemente mejorado y apenas sufren coloración debida a la degradación térmica durante el moldeo en fusión.

30 Por lo tanto, es un objeto de la invención proporcionar un método para producir un catalizador de policondensación para la producción de poliésteres que exhibe una gran actividad catalítica y proporciona poliésteres con un matiz notablemente mejorado aunque no contiene antimonio.

35 **Medios para resolver los problemas**

La invención proporciona un método para producir un catalizador de policondensación para la producción de poliésteres mediante una reacción de esterificación o una reacción de transesterificación entre un ácido dicarboxílico o un derivado formador de éster del mismo y un glicol, consistiendo el método en hidrolizar un haluro de titanio en ausencia de un álcali hidrosoluble en una suspensión acuosa en la que hay dispersas partículas de una base sólida, para formar así sobre la superficie de las partículas de la base sólida una capa de revestimiento de ácido titánico en un contenido de 0,1 a 50 partes en peso en términos de TiO_2 por 100 partes en peso de la base sólida.

45 La invención proporciona además como una realización preferida un método para producir un catalizador de policondensación para la producción de poliésteres mediante una reacción de esterificación o una reacción de transesterificación entre un ácido dicarboxílico o un derivado formador de éster del mismo y un glicol, consistiendo el método en hidrolizar un haluro de titanio en ausencia de un álcali hidrosoluble en una suspensión acuosa en la que hay dispersas partículas de una base sólida, para formar así sobre la superficie de las partículas de la base sólida una capa de revestimiento de ácido titánico en un contenido de 0,1 a 50 partes en peso en términos de TiO_2 por 100 partes en peso de la base sólida, filtrar la suspensión acuosa de las partículas así obtenidas de la base sólida que tienen sobre la superficie la capa de revestimiento de ácido titánico para obtener una torta, lavar la torta con agua y secar la torta para obtener un agregado, y desintegrar el agregado.

50 Se puede usar el catalizador obtenido gracias a la invención para producir poliésteres preparando oligómeros que comprenden ésteres bis(hidroxiálquílicos) de un ácido dicarboxílico aromático por una reacción de esterificación o una reacción de transesterificación del ácido dicarboxílico aromático o de un derivado formador de éster del mismo y un alquilenglicol, y sometiendo luego los oligómeros a policondensación en fusión a una elevada temperatura y a un elevado vacío en presencia del catalizador de policondensación mencionado anteriormente.

60 **Efecto de la invención**

El método para obtener un catalizador de policondensación para la producción de poliéster según la invención conlleva la hidrólisis de un haluro de titanio en ausencia de un álcali hidrosoluble en una suspensión acuosa en la

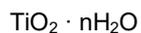
que hay dispersas partículas de una base sólida cuando se forma una capa de revestimiento de ácido titánico sobre la superficie de las partículas de la base sólida. Se ha visto que el uso de dicho catalizador posibilita inesperadamente la obtención de un poliéster que tiene un elevado peso molecular con una gran actividad de polimerización, inhibiéndose al mismo tiempo la degradación del poliéster formado, y que tiene un matiz notablemente mejorado.

Realizaciones para llevar a cabo la invención

Se puede usar el método de la invención para obtener un catalizador de policondensación para la producción de poliésteres mediante una reacción de esterificación o una reacción de transesterificación entre un ácido dicarboxílico o un derivado formador de éster del mismo y un glicol. El método conlleva la hidrólisis de un haluro de titanio en ausencia de un álcali hidrosoluble en una suspensión acuosa en la que hay dispersas partículas de una base sólida, para formar así sobre las superficies de las partículas de la base sólida una capa de revestimiento de ácido titánico en un contenido de 0,1 a 50 partes en peso en términos de TiO_2 por 100 partes en peso de la base sólida.

Según la invención, se mencionan, como base sólida, óxidos o hidróxidos de un metal alcalinotérreo, incluyendo una variedad de óxidos compuestos del mismo, óxidos de aluminio, zinc, lantano, zirconio y torio, entre otros, y óxidos compuestos de los mismos. Estos óxidos y óxidos compuestos pueden estar en parte substituidos con una sal, tal como un carbonato. Por consiguiente, la base sólida preferiblemente usada en la invención incluye óxidos e hidróxidos de magnesio, calcio, estroncio, bario, aluminio y zinc, y como ejemplos de dichos óxidos e hidróxidos se incluyen, por ejemplo, hidróxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de estroncio, óxido de bario, óxido de zinc y un óxido compuesto, tal como hidrotalcita. Entre éstos, se prefieren en particular el hidróxido de magnesio y la hidrotalcita.

En la invención, el ácido titánico es un óxido de titanio hidratado representado por la fórmula general



donde n es un número que satisface la condición $0 < n \leq 2$. Dicho ácido titánico puede ser obtenido, por ejemplo, por hidrólisis de un cierto tipo de compuesto de titanio como se describirá más adelante.

Cuando el contenido de capa de revestimiento formada por ácido titánico es inferior a 0,1 parte en peso en términos de TiO_2 en relación a 100 partes en peso de la base sólida, el catalizador resultante tiene una baja actividad catalítica, de tal forma que no es capaz de proporcionar poliésteres de alto peso molecular con una gran productividad. Cuando el contenido de capa de revestimiento formada por ácido titánico es superior a 50 partes en peso en términos de TiO_2 en relación a 100 partes en peso de la base sólida, el poliéster resultante se degrada fácilmente, posiblemente debido a reacciones colaterales por el catalizador usado mientras se produce, y tiene un matiz poco mejorado. Además, el poliéster resultante se colorea fácilmente debido a deterioro térmico durante el moldeo en fusión.

El método de la invención conlleva la hidrólisis de un haluro de titanio en ausencia de un álcali hidrosoluble en una suspensión acuosa en la que hay dispersas partículas de la base sólida a una temperatura de 5 a 100°C, preferiblemente de 25 a 40°C, para formar así sobre la superficie de las partículas de la base sólida una capa de revestimiento de ácido titánico en un contenido de 0,1 a 50 partes en peso en términos de TiO_2 por 100 partes en peso de la base sólida. Con más detalle, por ejemplo, se obtiene el catalizador de policondensación añadiendo, mientras se mantiene una suspensión acuosa de las partículas de la base sólida a una temperatura de 5 a 100°C, preferiblemente de 25 a 40°C, a la suspensión acuosa de las partículas de la base sólida una solución acuosa de un haluro de titanio en una cantidad de 0,1 a 50 partes en peso en términos de TiO_2 por 100 partes en peso de la base sólida, con objeto de hidrolizar el compuesto de titanio hidrosoluble en ausencia de un álcali hidrosoluble, es decir, sin usar ningún álcali hidrosoluble, para formar así una capa de revestimiento de ácido titánico sobre la superficie de las partículas de la base sólida, filtrando la suspensión acuosa de las partículas de la base sólida así obtenidas que tienen sobre la superficie la capa de revestimiento de ácido titánico para obtener una torta, lavando la torta con agua y secando para obtener un agregado, y desintegrando el agregado.

El compuesto de titanio hidrosoluble es un haluro de titanio, tal como tetracloruro de titanio.

Según la invención, es importante añadir, cuando se forma una capa de revestimiento de ácido titánico sobre la superficie de las partículas de la base sólida, una cantidad predeterminada de solución acuosa de un compuesto de haluro de titanio hidrosoluble a una suspensión acuosa de las partículas de la base sólida para hidrolizar el haluro de titanio hidrosoluble en ausencia de un álcali hidrosoluble, para formar así una capa de revestimiento de ácido titánico sobre la superficie de las partículas de la base sólida.

Es decir, según la invención, añadir una solución acuosa de un haluro de titanio hidrosoluble a una suspensión

acuosa de las partículas de la base sólida, para hidrolizar así el haluro de titanio hidrosoluble en ausencia de un álcali hidrosoluble, para formar así una capa de revestimiento de ácido titánico sobre la superficie de las partículas de la base sólida, significa añadir una solución acuosa de un haluro de titanio hidrosoluble a una suspensión acuosa de las partículas de la base sólida sin añadir un álcali hidrosoluble a la suspensión acuosa, e hidrolizar el haluro de titanio hidrosoluble.

Según la invención, el álcali hidrosoluble es un álcali hidrosoluble que comprende un elemento de metal alcalino, y más específicamente un álcali hidrosoluble que comprende al menos uno de los elementos del grupo Ia de la Tabla Periódica, es decir, al menos uno de litio, sodio, potasio, rubidio y cesio. El álcali hidrosoluble es típicamente un álcali hidrosoluble que comprende al menos un elemento de metal alcalino seleccionado entre litio, sodio y potasio. El álcali hidrosoluble incluye hidróxidos, carbonatos e hidrógeno carbonatos. Por consiguiente, como ejemplos representativos del álcali hidrosoluble, se incluyen hidróxido de litio, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

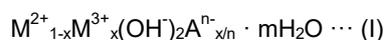
Como se describirá más adelante, el hidróxido de magnesio es una de las bases sólidas preferiblemente usadas en la invención. El hidróxido de magnesio apenas se disuelve en agua. Por lo tanto, en la invención, cuando se usa hidróxido de magnesio como base sólida, y se añade un compuesto de titanio hidrosoluble a una suspensión acuosa de hidróxido de magnesio para hidrolizar el compuesto de titanio hidrosoluble, una cantidad traza del hidróxido de magnesio se disuelve inevitablemente en la suspensión. Sin embargo, no se considera dicha cantidad traza de hidróxido de magnesio disuelta en la suspensión como un álcali hidrosoluble en la invención.

La base sólida es preferiblemente hidróxido de magnesio o hidrotalcita. Por lo tanto, uno de los catalizadores de policondensación preferidos producidos según la invención es tal que tiene partículas de hidróxido de magnesio que tienen sobre su superficie una capa de revestimiento de ácido titánico en un contenido de 0,1 a 50 partes en peso en términos de TiO_2 por 100 partes en peso de hidróxido de magnesio. Otro catalizador de policondensación preferido producido según la invención es tal que tiene partículas de hidrotalcita que tienen sobre su superficie una capa de revestimiento de ácido titánico en un contenido de 0,1 a 50 partes en peso en términos de TiO_2 por 100 partes en peso de hidrotalcita.

Se obtiene una suspensión acuosa de partículas de hidróxido de magnesio, por ejemplo, neutralizando una solución acuosa de una sal de magnesio hidrosoluble, tal como cloruro de magnesio o nitrato de magnesio, con un álcali, tal como hidróxido de sodio o amoníaco, precipitando así el hidróxido de magnesio. Se obtiene una suspensión acuosa de partículas de hidróxido de magnesio, por ejemplo, también dispersando partículas de hidróxido de magnesio en agua. Cuando se obtiene una suspensión acuosa de partículas de hidróxido de magnesio neutralizando una solución acuosa de una sal de magnesio hidrosoluble con un álcali, se puede neutralizar al mismo tiempo la solución acuosa de una sal de magnesio hidrosoluble y un álcali, o se puede añadir uno de ellos al otro.

Las partículas de hidróxido de magnesio pueden derivar de cualquier fuente. Por ejemplo, pueden ser un polvo obtenido pulverizando mena natural o un polvo obtenido neutralizando una solución acuosa de sal de magnesio con un álcali. Sin embargo, es deseable que las partículas de hidróxido de magnesio contengan un metal alcalino en una cantidad tan pequeña como sea posible.

La hidrotalcita usada para la preparación de uno de los catalizadores de policondensación preferidos que incluyen partículas de hidrotalcita que tienen sobre la superficie una capa de revestimiento de ácido titánico está preferiblemente representada por la siguiente fórmula general (I):



donde M^{2+} representa al menos un ion de metal divalente seleccionado entre Mg^{2+} , Zn^{2+} y Cu^{2+} ; M^{3+} representa al menos un ion de metal trivalente seleccionado entre Al^{3+} , Fe^{3+} y Ti^{3+} ; A^{n-} representa al menos un anión seleccionado entre SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} y OH^- ; n representa la valencia del anión; x es un número que satisface la condición $0 < x < 0,5$; y m es un número que satisface la condición $0 \leq m < 2$.

En particular, la hidrotalcita preferiblemente usada en la invención es una hidrotalcita en la que M^{2+} es Mg^{2+} , M^{3+} es Al^{3+} y A^{n-} es CO_3^{2-} , es decir, que se usa preferiblemente una hidrotalcita representada por la fórmula general (II):



donde x y m tienen los mismos significados que los mencionados anteriormente. Aunque dicha hidrotalcita puede ser fácilmente adquirida como producto comercializado, puede ser producida, si es necesario, mediante un método convencionalmente conocido, v.g., un método hidrotérmico, usando materiales apropiados.

Un método para producir poliésteres consiste en llevar a cabo una reacción de esterificación o una reacción de transesterificación entre un ácido dicarboxílico o un derivado formador de éster del mismo producido y un glicol en

presencia del catalizador de policondensación producido según la invención.

Como ejemplos del ácido dicarboxílico, se incluyen ácidos dicarboxílicos alifáticos, ejemplos de los cuales son el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico y el ácido dodecanodicarboxílico y sus derivados formadores de éster, tales como ésteres dialquílicos, y ácidos dicarboxílicos aromáticos, ejemplos de los cuales son el ácido tereftálico, el ácido isoftálico y el ácido naftalendicarboxílico y sus derivados formadores de éster, tales como ésteres dialquílicos. Como ejemplos del glicol, se incluyen etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, butilenglicol y 1,4-ciclohexanodimetanol.

Entre los ejemplos antes facilitados, se usan preferiblemente, por ejemplo, ácidos dicarboxílicos aromáticos, tales como el ácido tereftálico, el ácido isoftálico y el ácido naftalendicarboxílico, como ácido dicarboxílico; y se usan preferiblemente alquilenglicoles, tales como etilenglicol, propilenglicol y butilenglicol, como glicol.

Por lo tanto, como ejemplos específicos de poliésteres que pueden ser producidos gracias a un catalizador preparado según la invención, se incluyen tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, tereftalato de polipropileno, naftalato de polietileno, naftalato de polibutileno, naftalato de polipropileno y poli(tereftalato de 1,4-ciclohexanodimetileno).

Sin embargo, ni el ácido dicarboxílico o su derivado formador de éster, ni el glicol o su derivado formador de éster, se limitan a los ejemplos enumerados anteriormente. Además, el poliéster resultante no se limita a los ejemplos antes mostrados.

En general, se produce un poliéster representado por el tereftalato de polietileno por cualquiera de los métodos siguientes: un método que consiste en producir oligómeros de bajo peso molecular que contienen el BHET antes mencionado mediante una esterificación directa de un ácido dicarboxílico representado por el ácido tereftálico y de un glicol representado por el etilenglicol, y someter los oligómeros a policondensación en fusión en presencia de un catalizador de policondensación a elevado vacío y a elevada temperatura, para obtener un poliéster con un peso molecular deseado; y un método que consiste en producir, al igual que el método anterior, un oligómero de bajo peso molecular que contiene el BHET antes mencionado mediante una transesterificación de un tereftalato de dialquilo representado por el tereftalato de dimetilo y un glicol representado por el etilenglicol, y someter los oligómeros a policondensación en fusión en presencia de un catalizador de policondensación a elevado vacío y a elevada temperatura, para obtener un poliéster con el peso molecular deseado.

Se puede obtener un poliéster que tenga el peso molecular deseado produciendo oligómeros de bajo peso molecular que contengan el BHET antes mencionado mediante la reacción de esterificación directa o la reacción de transesterificación antes mencionadas, y sometiendo luego los oligómeros a policondensación en fusión en presencia del catalizador de policondensación de la invención en condiciones de elevado vacío y de elevada temperatura en la manera convencionalmente conocida como se ha descrito anteriormente.

Por ejemplo, se produce tereftalato de polietileno como sigue. Según un método ordinario, como es sabido convencionalmente, se pueden obtener oligómeros de bajo peso molecular que contienen BHET alimentando un reactor con tereftalato de dimetilo y etilenglicol, junto con un catalizador, tal como acetato de calcio, calentándolos a presión normal para que reaccionen entre sí a la temperatura de reflujo y destilando al mismo tiempo el metanol del sistema de reacción. El grado de polimerización de los oligómeros es normalmente de hasta aproximadamente 10. Si es necesario, se puede llevar a cabo la reacción a presión. Se puede rastrear la reacción midiendo la cantidad de metanol destilado. El índice de esterificación es normalmente de aproximadamente el 95%.

Cuando se emplea una reacción de esterificación directa, se pueden obtener oligómeros de bajo peso molecular que contienen BHET alimentando un reactor con ácido tereftálico y etilenglicol y calentándolos, si es necesario, bajo presión, destilando al mismo tiempo el agua formada. En la reacción de esterificación directa, es preferible añadir los oligómeros de bajo peso molecular previamente preparados que contienen BHET junto con materias primas a un reactor y llevar a cabo la reacción de esterificación directa en presencia de los oligómeros de bajo peso molecular.

A continuación, se transfieren los oligómeros de bajo peso molecular así obtenidos a un reactor de polimerización y se calientan a presión reducida hasta una temperatura no inferior al punto de fusión del tereftalato de polietileno (típicamente de 240 a 280°C). De este modo, se someten los oligómeros a policondensación en fusión mientras se destilan el etilenglicol no reaccionado y el etilenglicol resultante de la reacción del sistema de reacción bajo monitorización de la viscosidad de los reactivos fundidos. Según la necesidad, la reacción de policondensación puede ser llevada a cabo usando una pluralidad de reactores y cambiando la temperatura y la presión de reacción de manera óptima en cada reactor. Cuando la viscosidad de la mezcla de reacción alcanza un valor predeterminado, se detiene la reducción de presión y se devuelve la presión en el reactor de polimerización a una presión normal con nitrógeno gaseoso. Se descarga entonces el poliéster resultante del reactor, por ejemplo, en forma de hebra, se enfría rápidamente con agua y se corta para formar pellas. Según la invención, se puede obtener un poliéster con

una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 0,4 a 1,0 dl/g de este modo.

Se puede añadir el catalizador de policondensación para producir poliésteres preparado según la invención a un sistema de reacción cuando se lleva a cabo una reacción de esterificación directa o una reacción de transesterificación para la producción de los oligómeros que contienen BHET, o de manera alternativa se puede añadir al sistema de reacción cuando se someten además los oligómeros de bajo peso molecular a una reacción de policondensación tras obtener los oligómeros. Se puede añadir el catalizador de policondensación para producir poliésteres a un sistema de reacción tal cual, o se puede dispersar en un glicol usado como materia prima y añadir a un sistema de reacción. El catalizador de policondensación puede dispersarse fácilmente en un glicol, en particular, etilenglicol, de tal forma que se prefiere añadir el catalizador a un sistema de reacción cuando se lleva a cabo una reacción de esterificación directa o una reacción de transesterificación para la producción de los oligómeros que contienen BHET.

El catalizador de policondensación es usado normalmente en una cantidad dentro del rango de 1×10^{-5} a 1×10^{-1} partes por mol por 100 partes por mol del ácido dicarboxílico o su derivado formador de éster usado. Cuando la cantidad del catalizador de policondensación es inferior a 1×10^{-5} partes por mol por 100 partes por mol del ácido dicarboxílico o su derivado formador de éster usado, la actividad catalítica no es lo suficientemente grande y, por lo tanto, puede resultar imposible obtener un poliéster de alto peso molecular deseado. Por otro lado, cuando es superior a 1×10^{-1} partes por mol, el poliéster resultante puede ser pobre en cuanto a estabilidad térmica.

El catalizador de policondensación exhibe actividad catalítica en la polimerización en estado sólido y en la polimerización en solución, así como en la polimerización en fusión. En cada caso, por lo tanto, se puede usar el catalizador para la producción de poliéster.

El catalizador de policondensación no contiene antimonio como ingrediente. Por lo tanto, no obscurece los poliésteres resultantes o no contamina los poliésteres resultantes como sustancias extrañas. Además, tiene una actividad catalítica igual o superior a la de los catalizadores que contienen antimonio como ingrediente y puede dotar a los poliésteres de un matiz excelente. Más aún, el catalizador de policondensación no es venenoso y por ello resulta seguro.

En la producción de poliéster mediante una reacción de esterificación o una reacción de transesterificación de un ácido dicarboxílico o su derivado formador de éster y un glicol, se supone que la catálisis ácida del ácido titánico es para la coordinación, como ácido de Lewis, con un grupo carbonilo de un ácido dicarboxílico o su derivado formador de éster para facilitar el ataque del glicol sobre el carbono del carbonilo y acelerar simultáneamente la disociación del glicol para aumentar su nucleofilicidad. Sin embargo, cuando la catálisis ácida es demasiado potente, es probable que se produzcan reacciones colaterales no deseadas que causen una reacción de degradación o una coloración del poliéster resultante.

Se supone que, como el catalizador de policondensación tiene como primera característica una capa de revestimiento formada por ácido titánico sobre la superficie de partículas de una base sólida, es decir, hidróxido de magnesio o hidrotalcita, la catálisis ácida del ácido titánico se vuelve moderada, y como segunda característica el catalizador no contiene un metal alcalino en una cantidad de 200 ppm o más, y como resultado del efecto sinérgico de las dos características, se obtiene un poliéster de alto peso molecular que tiene un matiz muy mejorado.

Sin embargo, se puede usar cualquier catalizador de policondensación convencionalmente conocido, tal como compuestos de antimonio, germanio, titanio, estaño o aluminio, junto con el catalizador de policondensación producido según la invención en la producción de poliéster a menos que se afecte el mérito de usar el catalizador de policondensación de la invención. Además, si es necesario, se puede usar un compuesto de fósforo junto con el catalizador de policondensación producido según la invención, de tal forma que el poliéster resultante tenga una mejor estabilidad frente al calor.

Ejemplos

Se describe ahora la invención haciendo referencia a los ejemplos siguientes; sin embargo, la invención no se limita a esos ejemplos. En los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos, se midió la viscosidad intrínseca del poliéster obtenido según ISO 1628-1, y se midió el color usando un medidor de diferencia de color de tipo difusión de 45° (SC2-CH, fabricado por Suga Test Instruments Co., Ltd.).

Los significados de los valores de L^* , a^* y b^* en el tono de color son como sigue. El valor de L^* es denominado índice de claridad, uno de los tres atributos del color, es decir, claridad, saturación y matiz. Cuanto mayor sea el valor de L^* , éste muestra más blanco, y cuanto menor sea el valor, éste muestra más negro. El color del blanco tiene un valor de L^* de 100, mientras que el color del negro tiene un valor de L^* de 0. Los valores de a^* y b^* son denominados índice de cromaticidad, lo que indica matiz y saturación. Valores negativos de a^* muestran verde,

mientras que valores positivos muestran rojo. Valores negativos de b^* muestran azul, mientras que valores positivos muestran amarillo.

Ejemplo de referencia 1

5

(Preparación de suspensión acuosa de hidróxido de magnesio)

Se pusieron 5 l de agua en un reactor y se añadieron entonces 16,7 l de una solución acuosa de 4 mol/l de cloruro de magnesio y 8,4 l de una solución acuosa de 14,3 mol/l de hidróxido de sodio simultáneamente con agitación. A continuación, se llevó a cabo una reacción hidrotérmica a 170°C durante 0,5 horas. Se recogió el hidróxido de magnesio así obtenido por filtración y se lavó con agua. Se suspendió la torta obtenida de nuevo en agua para preparar una suspensión acuosa de hidróxido de magnesio (que tenía una concentración de 123 g/l).

10

Ejemplo de referencia 2

15

(Preparación de suspensión acuosa de hidrotalcita)

Se añadieron simultáneamente una solución mixta de 2,6 l de una solución acuosa de 3,8 mol/l de sulfato de magnesio y 2,6 l de una solución acuosa de 0,85 mol/l de sulfato de aluminio y una solución mixta de 2,8 l de una solución acuosa de 9,3 mol/l de hidróxido de sodio y 2,6 l de una solución acuosa de 2,54 mol/l de carbonato de sodio a un reactor con agitación, y se llevó luego a cabo una reacción hidrotérmica a 180°C durante 2 horas.

20

Tras completarse la reacción, se filtró la suspensión resultante y se lavó la torta obtenida con agua, se secó y se pulverizó, para obtener hidrotalcita con una composición de $Mg_{0,7}Al_{0,3}(OH)_2(CO_3)_{0,15} \cdot 0,48H_2O$. Se suspendió la hidrotalcita en agua para preparar una suspensión acuosa de hidrotalcita (que tenía una concentración de 100 g/l).

25

Ejemplo 1

30

(Preparación del catalizador de policondensación A)

Se prepararon 0,018 l de una solución acuosa de tetracloruro de titanio (69,2 g/l en términos de TiO_2). Se pusieron 9,0 l de la suspensión acuosa de hidróxido de magnesio (123 g/l) obtenida en el Ejemplo de referencia 1 en un reactor de 25 l de capacidad. Se añadió entonces la solución acuosa de tetracloruro de titanio gota a gota a la suspensión acuosa de hidróxido de magnesio a lo largo de 0,02 horas. Tras completarse la adición, se llevó a cabo un envejecimiento durante 1 hora, gracias a lo cual se formó una capa de revestimiento de ácido titánico sobre la superficie de las partículas de hidróxido de magnesio.

35

Se filtró la suspensión acuosa de partículas de hidróxido de magnesio que tenían sobre su superficie una capa de revestimiento de ácido titánico así obtenida para obtener una torta, se lavó la torta con agua y se secó para obtener un agregado. Se desintegró el agregado para obtener un catalizador de policondensación A de la invención. El contenido de capa de revestimiento de ácido titánico en el catalizador de policondensación, en términos de TiO_2 , era de 0,1 parte en peso por 100 partes en peso de hidróxido de magnesio.

40

(Producción de poliéster a)

45

Se pusieron 43 g (0,26 mol) de ácido tereftálico y 19 g (0,31 mol) de etilenglicol en un reactor y se agitó bajo una atmósfera de nitrógeno, para preparar una suspensión. Se llevó a cabo una reacción de esterificación a lo largo de 4 horas manteniendo la temperatura en el reactor a 250°C y se mantuvo la presión relativa basada en la presión atmosférica a $1,2 \times 10^5$ Pa. Se transfirieron 50 g de los oligómeros de bajo peso molecular así obtenidos a un reactor de policondensación mantenido a 250°C y presión normal bajo una atmósfera de nitrógeno gaseoso.

50

Se preparó una suspensión dispersando 0,0025 g del catalizador de policondensación A ($3,9 \times 10^{-5}$ mol, 0,015 partes por mol por 100 partes por mol del componente de ácido tereftálico sometido a la policondensación) en etilenglicol. Se añadió entonces la suspensión al reactor policondensación. A continuación, se aumentó la temperatura en el reactor de 250°C a 280°C a lo largo de 3 horas. Se mantuvo esta temperatura y se redujo la presión de la presión ordinaria a una presión absoluta de 40 Pa a lo largo de 1 hora. Mientras se mantenía esta presión, se continuó calentando durante dos horas más. Por lo tanto, se llevó a cabo una reacción de policondensación. Tras finalizar la reacción de policondensación, se devolvió la presión del reactor a la presión normal con nitrógeno gaseoso. Se descargó el poliéster resultante en forma de hebra a través de una abertura de salida en el fondo del reactor. Se enfrió rápidamente la hebra y se cortó, para obtener pellas de poliéster. En la Tabla 1 se muestran la viscosidad intrínseca y el tono de color del poliéster así obtenido.

55

60

Ejemplo 2

(Preparación del catalizador de policondensación B)

5 Se prepararon 0,016 l de una solución acuosa de tetracloruro de titanio (69,2 g/l en términos de TiO_2). Se pusieron 9,0 l de la suspensión acuosa de hidróxido de magnesio (123 g/l) obtenida en el Ejemplo de referencia 1 en un reactor de 25 l de capacidad. Se añadió entonces gota a gota la solución acuosa de tetracloruro de titanio a la suspensión acuosa de hidróxido de magnesio a lo largo de 0,2 horas. Tras completarse la adición, se llevó a cabo el envejecimiento durante 1 hora, gracias a lo cual se formó una capa de revestimiento de ácido titánico sobre la superficie de las partículas de hidróxido de magnesio.

10 Se filtró la suspensión acuosa así obtenida de partículas de hidróxido de magnesio que tenían sobre su superficie una capa de revestimiento de ácido titánico para obtener una torta, se lavó la torta con agua y se secó para obtener un agregado, y se desintegró entonces el agregado, para obtener así un catalizador de policondensación B de la invención. El contenido de capa de revestimiento de ácido titánico en el catalizador de policondensación, en términos de TiO_2 , era de 1,0 parte en peso por 100 partes en peso de hidróxido de magnesio.

(Producción de poliéster b)

20 Se usó el catalizador de policondensación B, y por lo demás del mismo modo que en el Ejemplo 1 se obtuvo poliéster. En la Tabla 1 se muestran la viscosidad intrínseca y el tono de color del poliéster así obtenido.

Ejemplo 3

25 (Preparación del catalizador de policondensación C)

30 Se prepararon 1,6 l de una solución acuosa de tetracloruro de titanio (69,2 g/l en términos de TiO_2). Se pusieron 9,0 l de la suspensión acuosa de hidróxido de magnesio (123 g/l) obtenida en el Ejemplo de referencia 1 en un reactor de 25 l de capacidad. Se añadió entonces gota a gota la solución acuosa de tetracloruro de titanio a la suspensión acuosa de hidróxido de magnesio a lo largo de 2 horas. Tras completarse la adición, se llevó a cabo el envejecimiento durante 1 hora, gracias a lo cual se formó una capa de revestimiento de ácido titánico sobre la superficie de las partículas de hidróxido de magnesio.

35 Se filtró la suspensión acuosa así obtenida de partículas de hidróxido de magnesio que tenían sobre su superficie una capa de revestimiento de ácido titánico para obtener una torta, se lavó la torta con agua y se secó para obtener un agregado, y se desintegró luego el agregado, para formar así un catalizador de policondensación C de la invención. El contenido de capa de revestimiento de ácido titánico en el catalizador de policondensación, en términos de TiO_2 , era de 10 partes en peso por 100 partes en peso de hidróxido de magnesio.

40 (Producción de poliéster c)

Se usó el catalizador de policondensación C, y por lo demás del mismo modo que en el Ejemplo 1, se obtuvo poliéster. En la Tabla 1 se muestran la viscosidad intrínseca y el tono de color del poliéster así obtenido.

Ejemplo 4

(Preparación del catalizador de policondensación D)

50 Se prepararon 8,0 l de una solución acuosa de tetracloruro de titanio (69,2 g/l en términos de TiO_2). Se pusieron 9,0 l de la suspensión acuosa de hidróxido de magnesio (123 g/l) obtenida en el Ejemplo de referencia 1 en un reactor de 40 l de capacidad. Se añadió entonces gota a gota la solución acuosa de tetracloruro de titanio a la suspensión acuosa de hidróxido de magnesio a lo largo de 10 horas. Tras completarse la adición, se llevó a cabo el envejecimiento durante 1 hora, gracias a lo cual se formó una capa de revestimiento de ácido titánico sobre la superficie de las partículas de hidróxido de magnesio.

55 Se filtró la suspensión acuosa así obtenida de partículas de hidróxido de magnesio que tenían sobre su superficie una capa de revestimiento de ácido titánico para obtener una torta, se lavó la torta con agua y se secó para obtener un agregado, y se desintegró después el agregado, para formar así un catalizador de policondensación D de la invención. El contenido de capa de revestimiento de ácido titánico en el catalizador de policondensación, en términos de TiO_2 , era de 50 partes en peso por 100 partes en peso de hidróxido de magnesio.

60

(Producción de poliéster d)

Se usó el catalizador de policondensación D, y por lo demás del mismo modo que en el Ejemplo 1, se obtuvo poliéster. En la Tabla 1 se muestran la viscosidad intrínseca y el tono de color del poliéster así obtenido.

5

Ejemplo 5

(Preparación del catalizador de policondensación E)

10 Se prepararon 0,72 l de una solución acuosa de tetracloruro de titanio (69,4 g/l en términos de TiO_2). Se pusieron 5,0 l de la suspensión acuosa de hidrotalcita (100 g/l) obtenida en el Ejemplo de referencia 2 en un reactor de 25 l de capacidad. Se añadió entonces la solución acuosa de tetracloruro de titanio gota a gota a la suspensión acuosa de hidrotalcita a lo largo de 2 horas. Tras completarse la adición, se llevó a cabo el envejecimiento durante 1 hora, gracias a lo cual se formó una capa de revestimiento de ácido titánico sobre la superficie de las partículas de hidrotalcita.

15

Se filtró la suspensión acuosa así obtenida de partículas de hidrotalcita que tenían sobre su superficie una capa de revestimiento de ácido titánico para obtener una torta, se lavó la torta con agua y se secó para obtener un agregado, y se desintegró después el agregado, para obtener así un catalizador de policondensación E de la invención. El contenido de capa de revestimiento de ácido titánico en el catalizador de policondensación, en términos de TiO_2 , era de 10 partes en peso por 100 partes en peso de hidrotalcita.

20

(Producción de poliéster e)

25 Se usó el catalizador de policondensación E, y por lo demás del mismo modo que en el Ejemplo 1, se obtuvo poliéster. En la Tabla 1 se muestran la viscosidad intrínseca y el tono de color del poliéster así obtenido.

Ejemplo comparativo 1

30 (Producción de poliéster f)

Se obtuvo poliéster del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto por la utilización de 0,0114 g ($3,9 \times 10^{-5}$ mol, 0,015 partes por mol por 100 partes por mol de ácido tereftálico sometido a policondensación) de trióxido de antimonio en lugar del catalizador de policondensación A. En la Tabla 1 se muestran la viscosidad intrínseca y el tono de color del poliéster así obtenido.

35

Ejemplo comparativo 2

(Preparación del catalizador de policondensación F)

40

Se prepararon 1,6 l de una solución acuosa de tetracloruro de titanio (69,2 g/l en términos de TiO_2) y 1,6 l de una solución acuosa de hidróxido de sodio (99,6 g/l en términos de NaOH). Se pusieron 9,0 l de suspensión acuosa de hidróxido de magnesio (123 g/l) obtenida en el Ejemplo de referencia 1 en un reactor de 25 l de capacidad. Se añadieron entonces la solución acuosa de tetracloruro de titanio y la solución acuosa de hidróxido de sodio gota a gota al mismo tiempo a lo largo de un período de 2 horas a la suspensión acuosa de hidróxido de magnesio de tal forma que la suspensión resultante tuviese un pH de 10,0. Tras la adición, se envejeció la suspensión durante 1 hora para formar una capa de revestimiento de ácido titánico sobre la superficie de las partículas de hidróxido de magnesio.

45

50 Se filtró la suspensión acuosa así obtenida de partículas de hidróxido de magnesio que tenían sobre la superficie una capa de revestimiento de ácido titánico, se lavó la torta obtenida con agua y se secó, y se desintegró el agregado obtenido, para obtener así un catalizador de policondensación F.

50

En el catalizador de policondensación así obtenido, el contenido de capa de revestimiento de ácido titánico era de 10 partes en peso en términos de TiO_2 por 100 partes en peso de hidróxido de magnesio.

55

(Producción de poliéster g)

Se usó el catalizador de policondensación F, y por lo demás del mismo modo que en el Ejemplo 1, se obtuvo poliéster. En la Tabla 1 se muestran la viscosidad intrínseca y el tono de color del poliéster así obtenido.

60

Ejemplo comparativo 3

(Preparación del catalizador de policondensación G)

5 Se prepararon 0,72 l de una solución acuosa de tetracloruro de titanio (69,4 g/l en términos de TiO_2) y 0,72 l de una solución acuosa de hidróxido de sodio (100 g/l en términos de NaOH). Se pusieron 5,0 l de suspensión acuosa de hidrotalcita (100 g/l) obtenida en el Ejemplo de referencia 2 en un reactor de 25 l de capacidad. Se añadieron entonces la solución acuosa de tetracloruro de titanio y la solución acuosa de hidróxido de sodio gota a gota al mismo tiempo a lo largo de un período de 2 horas a la suspensión acuosa de hidrotalcita de tal modo que la
10 suspensión resultante tuviese un pH de 9,0. Tras la adición, se envejeció la suspensión durante 1 hora para formar una capa de revestimiento de ácido titánico sobre la superficie de las partículas de hidrotalcita.

Se filtró la suspensión acuosa así obtenida de partículas de hidrotalcita que tenían sobre la superficie una capa de revestimiento de ácido titánico, se lavó la torta obtenida con agua y se secó, y se desintegró el agregado obtenido,
15 para obtener así un catalizador de policondensación G.

En el catalizador de policondensación así obtenido el contenido de capa de revestimiento de ácido titánico era de 10 partes en peso en términos de TiO_2 por 100 partes en peso de hidrotalcita.

20 (Producción de poliéster h)

Se usó el catalizador de policondensación G, y por lo demás del mismo modo que en el Ejemplo 1, se obtuvo poliéster. En la Tabla 1 se muestran la viscosidad intrínseca y el tono de color del poliéster así obtenido.

25 Tabla 1

	Catalizador de policondensación	Contenido de capa de revestimiento de ácido titánico*) (partes en peso)	Poliéster	Viscosidad intrínseca (dl/g)	Tono de color		
					L*	a*	b*
Ejemplo 1	A	0,1	a	0,60	54,6	-0,7	2,5
Ejemplo 2	B	1,0	b	0,62	54,7	-0,5	2,1
Ejemplo 3	C	10	c	0,63	53,0	-0,2	2,0
Ejemplo 4	D	50	d	0,62	54,0	-0,6	2,2
Ejemplo 5	E	10	e	0,61	56,0	-0,5	2,0
Comparativo 1	Trióxido de antimonio	-	f	0,62	55,5	-0,8	1,9
Comparativo 2		10	g	0,62	52,1	-0,9	3,8
Comparativo 3	F	10	h	0,63	53,1	-0,7	3,5
	G						

Nota *) Contenido de capa de revestimiento de ácido titánico (en términos de TiO_2) por 100 partes en peso de base sólida

30 Como queda claro por los resultados mostrados en la Tabla 1, el uso del catalizador producido según la invención en la producción de poliéster proporciona un poliéster que tiene casi el mismo elevado peso molecular que el de un poliéster obtenido cuando se usa trióxido de antimonio como catalizador (Ejemplo comparativo 1), inhibiéndose la degradación del poliéster formado.

Además, el poliéster obtenido tiene un valor de b^* mucho menor que el de un poliéster obtenido usando un catalizador que se obtiene hidrolizando un compuesto de titanio hidrosoluble en presencia de un álcali hidrosoluble para formar una capa de revestimiento de ácido titánico sobre las superficies de partículas de una base sólida (Ejemplos comparativos 2 y 3). Es decir, que el poliéster obtenido tiene un valor de b^* que se reduce casi hasta un
35 valor de b^* de un poliéster obtenido usando trióxido de antimonio como catalizador, y por ello el poliéster obtenido está notablemente mejorado en cuanto al matiz, ya que se inhibe el amarilleamiento.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para producir un catalizador para la producción de poliéster mediante una reacción de esterificación o un reacción de transesterificación entre un ácido dicarboxílico o un derivado formador de éster del mismo y un glicol, consistiendo el método en hidrolizar un haluro de titanio en ausencia de un álcali hidrosoluble en una suspensión acuosa en la que hay dispersas partículas de una base sólida para formar así sobre la superficie de las partículas de la base sólida una capa de revestimiento de ácido titánico en un contenido de 0,1 a 50 partes en peso en términos de TiO_2 por 100 partes en peso de la base sólida.
- 10 2. El método según la reivindicación 1, donde la capa de revestimiento se forma sobre la superficie de las partículas de la base sólida, se filtra una suspensión acuosa que contiene las partículas así obtenidas de la base sólida que tienen sobre la superficie la capa de revestimiento de ácido titánico, se lava la torta obtenida con agua, se seca y se desintegra el agregado obtenido.
- 15 3. El método según la reivindicación 1 ó 2, donde la base sólida es hidróxido de magnesio o hidrotalcita.
4. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el haluro de titanio es tetracloruro de titanio.
- 20 5. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el álcali hidrosoluble es un álcali hidrosoluble que incluye un elemento de metal alcalino.