

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 636 587**

51 Int. Cl.:

C08G 63/90 (2006.01)

C08G 63/85 (2006.01)

C08G 63/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.02.2012 PCT/CN2012/071065**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.08.2013 WO13120244**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.02.2012 E 12868658 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2017 EP 2859031**

54 Título: **Nuevo método para eliminar titanio residual de una disolución de poliéster**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.10.2017

73 Titular/es:
**RHODIA OPERATIONS (100.0%)
40 rue de la Haie-Coq
93306 Aubervilliers, FR**

72 Inventor/es:
**NEYRAVAL, PHILIPPE;
SOTO, NATHALIE;
LIN, DAOBING y
WANG, MINGJUAN**

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 636 587 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

Nuevo método para eliminar titanio residual de una disolución de poliéster

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere generalmente a un nuevo método para reducir el nivel de titanio en una disolución acuosa de poliéster, a la vez que evita la hidrólisis del poliéster. Particularmente, el nuevo método se proporciona para eliminar titanio residual de una disolución acuosa de polímeros de liberación de la suciedad.

Antecedentes de la invención

10 Los poliésteres se usan ampliamente en una variedad de industrias. Para la síntesis de poliésteres, habitualmente se usa un catalizador a base de titanio, que permite una actividad catalítica superior con respecto a otros catalizadores metálicos y no metálicos.

15 Entre una variedad de aplicaciones de los poliésteres, algunos productos comerciales compuestos de poliéster se obtienen o se usan en una disolución acuosa. Un ejemplo de una aplicación acuosa es un copolímero de bloques de poliéter-poliéster que se ha usado en el tratamiento de la molienda de tejidos y en detergente tanto en polvo como en líquido como polímero de liberación de la suciedad (SRP). Por ejemplo, el politereftalato de etileno/politereftalato de oxietileno (PET/POET) y sus variantes se usan como agentes de liberación de la suciedad en composiciones de detergentes líquidos. Estos copolímeros se describen en las patentes US n° 3416952, 4349688, 4702857, 4877896, 4738787, y 5786318, etc. Cuando un producto de poliéster se disuelve en agua, una traza de residuo de titanio procedente de la reacción precipitará de la disolución, especialmente tras varios meses cuando se disolvió por primera vez. Esto deteriorará la calidad del producto, y de este modo no es deseado para un producto comercial, especialmente para aquellos reactivos líquidos de almacenamiento a largo plazo.

Aunque hay mucha bibliografía para la síntesis de poliésteres catalizada por titanio, hay un número muy limitado de bibliografías para eliminar el titanio residual, especialmente para eliminar el titanio residual del producto acuoso.

25 La patente china CN1283614C describe un procedimiento para eliminar catalizador de titanato de un producto de esterificación, en el que el catalizador de titanato se trató con percarbonato de sodio, una mezcla de carbonato de sodio y una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno, o una mezcla de bicarbonato de sodio y una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno, para formar un precipitado floculante, seguido de la filtración del precipitado resultante para eliminar el catalizador de titanato. Durante la reacción, se utilizó una condición alcalina.

30 La Publicación Internacional PCT n° WO 2001019775 describe un procedimiento para eliminar óxido de titanio de un producto de descomposición de poliéster, en el que el óxido de titanio se hizo reaccionar con óxido de calcio, carbonato de calcio o hidróxido de calcio para formar dióxido de titanio, y el dióxido de titanio formado se agregó y se filtró. Durante la reacción, también se aplicó una condición alcalina.

Sin embargo, los métodos descritos en la patente/solicitud de patente anteriores no enseñan que el residuo de titanio se puede reducir hasta un nivel satisfactorio, por ejemplo menor que 5 ppm. Además, existe riesgo de hidrólisis para el poliéster cuando se expone el producto de poliéster a una condición de reacción alcalina estricta.

35 Además, la filtración del residuo de titanio a partir de la disolución acuosa consume tiempo y trabajo. Todas las referencias anteriores no enseñan que la forma inorgánica de titanio se puede eliminar eficazmente mediante filtración dentro de un período de tiempo aceptable, por ejemplo en 4 horas.

Como resultado, es necesario explorar un método seguro y eficaz para reducir el nivel de titanio en una disolución acuosa de poliéster.

40 Sumario de la invención

El objetivo de la presente invención es proporcionar un método para reducir el nivel de titanio en una disolución acuosa de poliéster de una forma segura y eficaz, a la vez que se evita la hidrólisis del poliéster.

La presente invención proporciona:

45 1. Un método para eliminar titanio orgánico residual de una disolución acuosa de un poliéster que comprende titanio orgánico residual, que comprende las etapas de:

(a) ajustar el pH de la disolución acuosa hasta un valor de 4,0 a alrededor de 5,0 añadiendo ácido fosfórico o una sal ácida del mismo;

(b) tratar la disolución acuosa obtenida en la etapa (a) con un oxidante que es peróxido de hidrógeno o ácido peroxiacético, para dar como resultado un sólido que contiene titanio; y

50 (c) eliminar el sólido que contiene titanio de la mezcla de reacción obtenida en la etapa (b).

2. El método según el apartado 1, que comprende además la etapa entre la etapa (b) y la etapa (c): ajustar el pH de la disolución acuosa obtenida en la etapa (b) hasta un valor de alrededor de 6,0 a alrededor de 7,0 con un álcali.
- 5 3. El método según uno cualquiera de los apartados anteriores, en el que el álcali usado está en forma de una disolución alcalina.
4. El método según uno cualquiera de los apartados anteriores, en el que el álcali usado está en forma de una disolución alcalina que tiene un valor de pH de alrededor de 8,0 a alrededor de 11,0.
5. El método según uno cualquiera de los apartados anteriores, en el que el pH de la disolución acuosa se ajusta hasta un valor de alrededor de 4,0 en la etapa (a).
- 10 6. El método según uno cualquiera de los apartados anteriores, en el que el oxidante se usa en una cantidad de alrededor de 0,2% a alrededor de 5,0% en peso, preferiblemente de alrededor de 0,5% a alrededor de 2,0% en peso, con respecto al peso del poliéster en la disolución acuosa usada en la etapa (a).
7. El método según uno cualquiera de los apartados anteriores, en el que la etapa (b) se lleva a cabo a una temperatura desde la temperatura ambiente hasta alrededor de 80°C, preferiblemente de alrededor de 50°C a alrededor de 80°C.
- 15 8. El método según uno cualquiera de los apartados anteriores, en el que el tiempo de tratamiento de la etapa (b) es de alrededor de 0,5 horas a alrededor de 4,0 horas, preferiblemente 1,0 hora a alrededor de 3,0 horas.
9. El método según uno cualquiera de los apartados anteriores, en el que la etapa (c) se lleva a cabo mediante filtración.
- 20 10. El método según uno cualquiera de los apartados anteriores, en el que se introduce un auxiliar de la filtración en la disolución acuosa en una o más etapas de (a)-(c).
11. El método según uno cualquiera de los apartados anteriores, en el que el auxiliar de la filtración se selecciona del grupo que consiste en H-20, BH-40, hyflosupercel, y una combinación de los mismos.
- 25 12. El método según uno cualquiera de los apartados anteriores, en el que la filtración en la etapa (c) se lleva a cabo a una temperatura de alrededor de 40°C a alrededor de 90°C, preferiblemente de alrededor de 60°C a alrededor de 80°C, más preferiblemente de 65°C a alrededor de 75°C.
13. El método según uno cualquiera de los apartados anteriores, en el que la filtración en la etapa (c) se lleva a cabo a una presión de alrededor de 1,0 atm a alrededor de 4,0 atm, y preferiblemente de alrededor de 2,5 atm a alrededor de 3,0 atm.
- 30 14. El método según uno cualquiera de los apartados anteriores, en el que el tiempo de filtración en la etapa (c) es de alrededor de 1,0 hora a alrededor de 2,0 horas.
15. El método según uno cualquiera de los apartados anteriores, en el que el poliéster que comprende titanio orgánico residual se obtiene a partir de la preparación de poliéster en presencia de un catalizador a base de titanio.
- 35 16. El método según uno cualquiera de los apartados anteriores, en el que la disolución acuosa usada en la etapa (a) se obtiene disolviendo en agua el poliéster que comprende titanio orgánico residual, y filtrando opcionalmente la disolución.
17. El método según uno cualquiera de los apartados anteriores, en el que el catalizador a base de titanio es un titanato orgánico.
- 40 18. El método según uno cualquiera de los apartados anteriores, en el que el titanato orgánico es titanato de tetraalquilo.
19. El método según uno cualquiera de los apartados anteriores, en el que el titanato de tetraalquilo se selecciona del grupo que consiste en titanato de tetrakisopropilo, titanato de tetrabutilo, y una combinación de los mismos.
- 45 20. El método según uno cualquiera de los apartados anteriores, en el que el poliéster es un poliéster de liberación de la suciedad.
21. El método según uno cualquiera de los apartados anteriores, en el que el poliéster es un copolímero de bloques de poliéter-poliéster.
- 50 22. El método según uno cualquiera de los apartados anteriores, en el que la concentración del poliéster en la disolución acuosa usada en la etapa (a) es de alrededor de 10% a alrededor de 90% en peso,

preferiblemente alrededor de 70% en peso.

23. Una disolución acuosa de un poliéster que comprende titanio orgánico residual, en la que la concentración del titanio en la disolución es menor que 1 ppm.

5 24. La disolución acuosa del apartado 24, en el que la concentración del poliéster en la disolución acuosa es de alrededor de 10% a alrededor de 90% en peso, preferiblemente alrededor de 70% en peso.

25. La disolución acuosa del apartado 23 o apartado 24, en la que el poliéster que comprende titanio orgánico residual se obtiene de la preparación de poliéster en presencia de un catalizador a base de titanio.

26. La disolución acuosa según uno cualquiera de los apartados 23-25, en la que el catalizador a base de titanio es un titanato orgánico.

10 27. La disolución acuosa según uno cualquiera de los apartados 23-26, en la que el titanato orgánico es titanato de tetraalquilo.

28. La disolución acuosa según uno cualquiera de los apartados 23-27, en la que el titanato de tetraalquilo se selecciona del grupo que consiste en titanato de tetrakisopropilo, titanato de tetrabutilo, y una combinación de los mismos.

15 29. La disolución acuosa según uno cualquiera de los apartados 23-28, en la que el poliéster es un poliéster de liberación de la suciedad.

30. La disolución acuosa según uno cualquiera de los apartados 23-29, en la que el poliéster es un copolímero de bloques de poliéster-poliéster.

20 La disolución acuosa de poliéster obtenida eliminando titanio residual según el método descrito en la presente invención permite un nivel de titanio menor que 5 ppm, preferiblemente menor que 1 ppm. Además, no se observa hidrólisis del poliéster durante el procedimiento de eliminación del titanio.

Breve descripción de las figuras

25 Los siguientes dibujos forman parte de la presente memoria descriptiva y se incluyen para demostrar adicionalmente ciertos aspectos de la presente invención. La invención se puede entender mejor con referencia a uno o más de estos dibujos en combinación con la descripción detallada de realizaciones específicas presentadas aquí.

La FIG. 1 es un diagrama de flujo que representa los procedimientos típicos usados en el presente método.

La FIG. 2 es una figura de GPC que monitoriza el comportamiento de hidrólisis en disolución acuosa del poliéster.

Descripción detallada de la invención

30 La presente invención proporciona un método para reducir el nivel de titanio en una disolución acuosa de poliéster de una manera segura y eficaz, a la vez que evita la hidrólisis del poliéster.

35 Según el método de la presente invención, una disolución acuosa de poliéster que contiene titanio orgánico residual se trata con oxidante en condición débilmente ácida. El titanio orgánico residual se convertirá en una forma inorgánica a través de la reacción de oxidación y precipitará de la mezcla de reacción como un sólido que contiene titanio. El sólido que contiene titanio se elimina entonces de la mezcla de reacción, preferiblemente mediante filtración en una condición neutra o débilmente ácida. La condición débilmente ácida para convertir el titanio orgánico residual en una forma inorgánica del mismo es particularmente deseable. Particularmente, se encuentra que la oxidación y la eliminación subsiguiente del sólido que contiene titanio se puede conducir de forma eficaz cuando se logra la condición débilmente ácida usando ácido fosfórico o una sal ácida del mismo. Se encuentra que tal condición débilmente ácida no solo reduce el riesgo de hidrólisis del poliéster, sino también incrementa la tasa de conversión del titanio.

45 El titanio orgánico residual en la disolución acuosa puede ser de cualquier fuente, pero en la mayoría de los casos resulta de una reacción para la preparación de poliéster usando un catalizador a base de titanio. Como ejemplo, el catalizador a base de titanio usado en la síntesis para el poliéster es titanato de tetraalquilo (Ti-(O-alquilo)₄). En una realización preferida de la presente invención, el catalizador a base de titanio se selecciona del grupo que consiste en titanato de tetrakisopropilo (Ti-(O-Bu)₄), titanato de tetrabutilo (Ti-(O-iPr)₄), y una combinación de los mismos. En una realización más preferida de la presente invención, el catalizador a base de titanio es titanato de tetrakisopropilo (Ti-(O-iPr)₄).

50 El titanio orgánico residual que queda de la preparación del poliéster puede estar en forma del catalizador original tal como se usa, o cualesquiera variantes que resultan de la reacción durante la preparación, o una mezcla de diferentes formas. En una realización, el titanio orgánico puede ser Ti-(OR₁, OR₂, OR₃, OR₄), en el que R₁, R₂, R₃, y

R₄ son grupos alquilo iguales o diferentes intercambiados durante la reacción de esterificación.

Como se usa aquí, el término "poliéster" se refiere a polímeros que tienen múltiples enlaces de éster, incluyendo poliéster producido mediante reacción de ácidos dibásicos con alcoholes hidroxilados, y también derivados de tales poliésteres, tales como copolímeros, incluyendo copolímeros de poliéter-poliéster.

- 5 Según una realización de la presente invención, el poliéster puede ser uno cualquiera derivado de la reacción catalizada por titanio. Un polímero de poliéster puede ser un homopolímero o un copolímero. Típicamente, los poliésteres se obtienen haciendo reaccionar un diol, tal como etilenglicol, con un ácido dicarboxílico, como el ácido libre, o su éster dimetílico, para producir un monómero y/u oligómeros de éster, que entonces se policondensan para producir el poliéster. Durante el procedimiento, se puede hacer reaccionar más de un compuesto que contiene grupo o grupos ácido carboxílico, o derivado o derivados del mismo, y más de un compuesto que contiene grupo o grupos hidroxilo, o derivado o derivados del mismo.

15 Los ejemplos de componente de "ácido dicarboxílico" adecuado para la síntesis del poliéster incluyen ácidos dicarboxílicos aromáticos que tienen preferiblemente 8 a 14 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen preferiblemente 4 a 12 átomos de carbono, o ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que tienen preferiblemente 8 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos más específicos de ácidos dicarboxílicos útiles como un componente o componentes ácidos son ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adipico, ácido azelaico, ácido sebáico, y similares, siendo más preferibles ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, y ácido ciclohexanodicarboxílico. Se debería entender que el uso de los anhídridos de ácido, ésteres, y cloruros de ácido correspondientes de estos ácidos está incluido en el término "ácido carboxílico".

20 Los ejemplos de componente de "diol" adecuado para la síntesis del poliéster incluyen dioles cicloalifáticos que tienen preferiblemente 6 a 20 átomos de carbono, y/o dioles alifáticos que tienen preferiblemente 3 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos más específicos de tales dioles incluyen dietilenglicol; trietilenglicol; 1,4-ciclohexanodimetanol; propano-1,3-diol; butano-1,4-diol; pentano-1,5-diol; hexano-1,6-diol; 3-metilpentanodiol-(2,4); 2-metilpentanodiol-(1,4); 2,2,4-trimetilpentano-diol-(1,3); 2,5-dietilhexanodiol-(1,3); 2,2-dietilpropano-diol-(1,3); hexanodiol-(1,3); 1,4-di-(hidroxietoxi)-benceno; 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano; 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametilciclobutano; 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)-propano; y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano.

25 Un ejemplo del poliéster de la presente invención son los poliésteres de liberación de la suciedad, tal como un copolímero de bloques de poliéter-poliéster. El copolímero de bloques de poliéter-poliéster se obtiene mediante reacción de transesterificación de al menos un éster dialquílico (C₁-C₄) de ácido dicarboxílico aromático y al menos un diol alifático o poliol alifático, seguido de la policondensación con uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en al menos un poliéter, al menos un monoalcohol, al menos un ácido monocarboxílico y al menos un éster, en el que el poliéter tiene al menos un grupo hidroxilo terminal.

30 Los ejemplos adecuados del diéster dialquílico (C₁-C₄) de ácido dicarboxílico aromático para la preparación de un copolímero de bloques de poliéter-poliéster incluyen ésteres dimetílicos, ésteres dietílicos, ésteres dipropílicos y ésteres dibutílicos de ácido ortoftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 5-sulfoisoftálico, ácido 1,2-naftalenodicarboxílico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, ácido 1,5-naftalenodicarboxílico, ácido 1,6-naftalenodicarboxílico, ácido 1,7-naftalenodicarboxílico, ácido 1,8-naftalenodicarboxílico, ácido 2,3-naftalenodicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico y ácido 2,7-naftalenodicarboxílico.

35 Los ejemplos adecuados del diol alifático para la preparación de un copolímero de bloques de poliéter-poliéster incluyen dioles alifáticos de C₂-C₁₂, y polioles alifáticos tales como trioles alifáticos de C₃-C₁₂. Más preferiblemente, el diol alifático es uno o más seleccionado del grupo que consiste en etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,2-butilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,2-decanodiol, 1,2-dodecanodiol y neopentilenglicol.

40 Los ejemplos adecuados del poliéter para la preparación de un copolímero de bloques de poliéter-poliéster incluyen MPEG de MW 750, PEG de MW 600, PEG de MW 1000, PEG de MW 1500, MPEG-b-PPG de MW 750, PPG-b-PEG-b-PPG de MW 1000 y PPG-b-PEG-b-PPG de MW 1500, en los que MPEG es metoxipolietilenglicol, PEG es polietilenglicol, PPG es polipropilenglicol.

45 El documento PCT/CN2009/072575 describe copolímeros de poliéter-poliéster como los SRP obtenidos mediante reacciones catalizadas por titanio.

50 En una realización típica del método de la presente invención, la presente invención proporciona un método para eliminar titanio orgánico residual de una disolución acuosa de poliéster que comprende titanio orgánico residual, que comprende las etapas de:

55 (a) ajustar el pH de la disolución acuosa hasta un valor de alrededor de 4,0 a alrededor de 5,0 añadiendo ácido fosfórico o una sal ácida del mismo;

(b) tratar la disolución acuosa obtenida en la etapa (a) con un oxidante que es peróxido de hidrógeno y ácido

peroxiacético, para dar como resultado un sólido que contiene titanio, y

(c) eliminar el sólido que contiene titanio de la mezcla de reacción obtenida en la etapa (b), preferiblemente mediante filtración.

5 En una realización preferida del método de la presente invención, la disolución acuosa usada en la etapa (a) se obtiene disolviendo en agua el poliéster que comprende titanio orgánico residual, y filtrando opcionalmente la disolución. La concentración del poliéster en la disolución acuosa usada en la etapa (a) no es crítica para el método de la presente invención, y se puede determinar fácilmente en base a aplicaciones actuales. Por ejemplo, la concentración puede ser de alrededor de 10% a alrededor de 90% en peso, preferiblemente de 50% a alrededor de 90% en peso, y lo más preferible alrededor de 70% en peso.

10 En otra realización preferida del método de la presente invención, se introduce un auxiliar de la filtración en la mezcla de reacción en la etapa (c). Como alternativa, un auxiliar de la filtración también se puede introducir en la etapa (a) o en la etapa (b).

15 En la etapa (a) del método de la presente invención, ventajosamente se usa ácido fosfórico o una sal ácida del mismo para ajustar el pH de la disolución acuosa. Los ejemplos de las sales ácidas de ácido fosfórico incluyen NaH_2PO_4 , KH_2PO_4 , y similares.

El pH adecuado tras ajustar mediante un ácido como se ejemplifica anteriormente en la etapa (a) anterior es débilmente ácido, preferiblemente de alrededor de 4,0 a alrededor de 5,0. El pH ejemplar es alrededor de 4,0, 4,1, 4,2, 4,3, 4,4, 4,5, 4,6, 4,7, 4,8, 4,9 o 5,0. El pH más preferido es alrededor de 4,0.

20 En la etapa (b) del método de la presente invención, los oxidantes adecuados usados son oxidantes neutros u oxidantes ácidos. El oxidante preferido es peróxido de hidrógeno o ácido peroxiacético. Lo más preferible, el oxidante es peróxido de hidrógeno. La cantidad adecuada del oxidante usada en la etapa (b) anterior es de alrededor de 0,2 a alrededor de 5,0%, preferiblemente alrededor de 0,3 a alrededor de 4,0%, más preferiblemente alrededor de 0,4 a alrededor de 3,0%, y más preferiblemente alrededor de 0,5 a alrededor de 2,0%, con respecto al peso del poliéster en la disolución acuosa usada en la etapa (a). La cantidad ejemplar del oxidante es alrededor de
25 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0, 1,2, 1,4, 1,6, 1,8, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5 o 5,0% en peso.

Según la presente invención, la etapa (b) anterior se lleva a cabo a una temperatura adecuada que se puede determinar por un experto en la técnica, por ejemplo de alrededor de la temperatura ambiente (por ejemplo, 20°C) a alrededor de 90°C, preferiblemente de alrededor de 40°C a alrededor de 80°C, más preferiblemente de alrededor de 50°C a alrededor de 80°C. La temperatura ejemplar de la reacción en la etapa (b) es alrededor de 30°C, 35°C, 40°C,
30 45°C, 50°C, 55°C, 60°C, 65°C, 70°C, 75°C, 80°C, 85°C o 90°C.

Según la presente invención, la etapa (b) anterior se puede llevar a cabo en un período de tiempo razonable, por ejemplo de alrededor de 0,5 horas a alrededor de 4 horas, y preferiblemente 1,0 hora a alrededor de 3,0 horas. El tiempo de tratamiento preferido para la etapa (b) anterior es alrededor de 1,0, 2,0, 3,0 o 4,0 horas.

35 En la etapa (c) del método de la presente invención, el sólido que contiene titanio/titanio inorgánico se elimina de la mezcla de reacción obtenida en la etapa (b). El titanio inorgánico resultante de la etapa (b) es TiO_2 , y se puede eliminar por medios convencionales. Por ejemplo, el titanio inorgánico se elimina mediante filtración, preferiblemente con la ayuda de un auxiliar de la filtración. El auxiliar de la filtración adecuado se puede encontrar fácilmente mediante una experimentación sencilla. Por ejemplo, el auxiliar de la filtración adecuado se selecciona del grupo que consiste en BH-20, BH-40, hyflosupercel, y una combinación de los mismos.

40 En una realización, la filtración en la etapa (c) se puede llevar a cabo a una presión de 101325 Pa (1,0 atm) a 405300 Pa (4,0 atm), preferiblemente a una presión de alrededor de 253313 Pa (2,5 atm) a 303975 Pa (3,0 atm). Las presiones ejemplares implementadas son alrededor de 101325 Pa (1,0 atm), 151988 Pa (1,5 atm), 202650 Pa (2,0 atm), 253313 Pa (2,5 atm), 303975 Pa (3,0 atm), 354638 Pa (3,5 atm) o 405300 Pa (4,0 atm). La presión preferida es alrededor de 2,5 o 3,0 atm. Preferiblemente, la filtración en la etapa (c) se lleva a cabo a una
45 temperatura elevada. La temperatura adecuada para la filtración es desde alrededor de la temperatura ambiente (por ejemplo, 20°C) hasta alrededor de 80°C, preferiblemente de alrededor de 60°C hasta alrededor de 80°C, más preferiblemente de 65°C a alrededor de 75°C. Las temperaturas ejemplares incluyen 40°C, 45°C, 50°C, 55°C, 60°C, 65°C, 70°C, 75°C y 80°C. La temperatura preferida es 65°C, 70°C o 75°C. En una realización, el tiempo de filtración en la etapa (c) es de alrededor de 1,0 hora a alrededor de 2,0 horas.

50 En una realización preferida, el método según la presente invención comprende además la etapa entre la etapa (b) y la etapa (c): ajustar el pH de la disolución acuosa obtenida en la etapa (b) hasta un valor de alrededor de 6,0 a alrededor de 7,0 con un álcali, más preferiblemente de alrededor de 6,2 a alrededor de 6,8, y lo más preferible de alrededor de 6,5. Este tratamiento puede evitar la posibilidad de que parte del titanio inorgánico pueda formar un complejo a un pH menor. El complejo formado puede ser indeseado para la filtración subsiguiente en la etapa (c). En una realización, el álcali usado está en forma de una disolución alcalina. En una realización adicional, el álcali se usa en forma de una disolución alcalina que tiene un valor de pH de alrededor de 8,0 a alrededor de 11,0. Los álcalis
55 adecuados usados para ajustar nuevamente el pH son, por ejemplo, hidróxido de amonio, hidróxido de potasio,

hidróxido de sodio, carbonato de sodio, hidrogenocarbonato de sodio, carbonato de potasio, hidrogenocarbonato de potasio, y similares. Los álcalis preferidos son hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

5 La eficiencia del método de la presente invención se puede monitorizar por cualesquiera medios analíticos convencionales, tal como espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP). El nivel de titanio en la disolución acuosa de poliéster se puede reducir a menos de 5 ppm, y preferiblemente menos de 1 ppm según el método de la presente invención.

El riesgo de hidrólisis para el poliéster en el método de la presente invención se puede monitorizar mediante cualquier cromatografía convencional, tal como GPC y HPLC.

10 El método según la presente invención puede encontrar su aplicación en diversas industrias, tales como química espacial, fabricación de poliésteres, tratamiento de aguas residuales, y similares.

Ejemplos

15 Los siguientes ejemplos se incluyen para ilustrar realizaciones de la invención. Se debería apreciar por aquellos de pericia en la técnica que las técnicas descritas en los ejemplos que siguen representan técnicas descubiertas por el inventor para que funcionen bien en la práctica de la invención. Sin embargo, aquellos de pericia en la técnica deberían apreciar, a la luz de la presente descripción, que se pueden realizar muchos cambios en las realizaciones específicas que se describen y obtener todavía un resultado parecido o similar sin separarse del concepto, espíritu y alcance de la invención. Se considera que tales sustituciones y modificaciones similares, manifiestas para los expertos en la técnica, están dentro del espíritu, alcance y concepto de la invención como se define mediante las reivindicaciones anejas.

20 Ejemplo de preparación: Preparación de un SRP

Un matraz de tres bocas, equipado con un agitador magnético/mecánico, una columna de fraccionamiento empaquetada de 40 cm, un termómetro y una tubería de entrada de gas de N₂, se cargó con 29,5 g de tereftalato de dimetilo (DMT), 6,10 g de 1,2-propilenglicol (PG), 0,20 g de acetato potásico (KAc), 115 g de éter monometílico de polietilenglicol de peso molecular 750 (MPEG-750), 26,0 g éter dietílico de dietilenglicol (DEG-di-Et) y 0,2 g de tetrakisopropilato de titanio (TPT). La reacción se llevó a cabo en primer lugar a presión atmosférica a 200°C durante 4 horas con purga de nitrógeno, y se recogió metanol vía una columna de fraccionamiento. La reacción se continuó entonces a vacío de alrededor de 10 mbares a 210°C durante 6 horas, y se recogió éter dietílico de dietilenglicol. Finalmente, hacia el final de la reacción se usó un rociado de nitrógeno en lugar del vacío.

Ejemplos

30 Se cargaron en un matraz 70 g de SRP fundido obtenido en el Ejemplo 1, y se añadieron 30 ml de agua pura y se agitó hasta una concentración final de 70% en peso. Se encontró que el residuo de titanio en la disolución fue alrededor de 1.000 ppm. El pH de la disolución se ajustó a 4,0-5,0 añadiendo H₃PO₄ o las sales ácidas del mismo, y se añadió un oxidante de peróxido de hidrógeno o ácido peroxiacético y un auxiliar de la filtración. El tratamiento de oxidación se llevó a cabo con calentamiento durante 1,0-3,0 horas, seguido del ajuste del pH de la disolución a 6,0-7,0 con disolución acuosa de NaOH al 50%. La filtración a presión se llevó a cabo a la presión de 101325 Pa (1,0 atm) a 405300 Pa (4,0 atm), y a la temperatura de 60°C-80°C. La eficiencia de la filtración se calificó mediante la velocidad de filtración.

40 La eficiencia de la eliminación de titanio se monitorizó mediante el espectrómetro de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP) 70 P (JY, Francia). Los parámetros usados en las condiciones de trabajo incluyen 12 l/min. de caudal de corriente de flujo, 0,25 l/min. de caudal de gas portador, 600 de polvo reflectante, 1,4 ml/min. de volumen incrementado de disolución, y bucle de inducción de altitud de observación por encima de 15 mm.

45 El riesgo de hidrólisis para el poliéster se monitorizó mediante GPC (sistema Waters) equipado con una bomba 600 y un detector 410 RI, y mediante HPLC (sistema de HPLC Agilent 1100). Se prepararon 0,2 g de muestra/10 ml de H₂O y se cargó en GPC y HPLC. GPC (Sistemas Waters): columnas: Waters Ultrahydrogel Linear y Ultrahydrogel 120 (cada una 7,8 * 300 mm); eluyente: agua; temperatura de la columna: 40°C; y temperatura del detector RI: 40°C. HPLC (sistema de HPLC Agilent 1100): columna: Shisiedo C18, 150 * 4,6 mm, 3 µm; gradiente de eluyente: véase la Tabla 1; caudal: 1 ml/min.; temperatura: 40°C; y detección: 240 nm (ref. 320 nm).

Tabla 1

| Tiempo (min) | H ₂ O% | ACN% |
|--------------|-------------------|------|
| 0 | 90 | 10 |
| 16 | 20 | 80 |
| 25 | 20 | 80 |

| Tiempo (min) | H ₂ O% | ACN% |
|--------------|-------------------|------|
| 26 | 5 | 95 |
| 40 | 5 | 95 |
| 45 | 90 | 10 |

En las Tablas 2-4 siguientes se resumen diferentes condiciones experimentales y resultados.

5 Se llevaron a cabo experimentos comparativos sustancialmente según procedimientos como se describen anteriormente, excepto que se usaron diferentes ácidos para ajustar el pH de la disolución, o el tratamiento de oxidación se llevó a cabo en condición alcalina. Las condiciones y los resultados de los experimentos comparativos se resumen en las Tablas 2 y 4 siguientes.

Tabla 2

| Ejemplos 1-6 y Ejemplos Comparativos 1-6 | | | | | | | | |
|--|-----------------------------|---|--|--------------------|---|--------------------------|--------------------------|---|
| Ej. | Tiempo Rx para la oxidación | Nivel de pH para la oxidación [ajustado mediante H ₃ PO ₄] | Oxidante (W _i /W _t) H ₂ O ₂ | Temp. de oxidación | Contenido final de titanio en la disolución, detectado mediante ICP (ppm) | Detección mediante GPC | Detección mediante HPLC | Velocidad de filtración (l/m ² *min) |
| 1 | 1h | 4 | 0,40% | 40°C | < 1 | Sin hidrólisis | Sin hidrólisis | 15,29 |
| 2 | 1h | 5 | 0,70% | 50°C | < 1 | Sin hidrólisis | Sin hidrólisis | 12,94 |
| 3 | 2h | 4 | 0,70% | 60°C | < 1 | Sin hidrólisis | Sin hidrólisis | 16,04 |
| 4 | 2h | 5 | 1,00% | 40°C | < 1 | Sin hidrólisis | Sin hidrólisis | 12,64 |
| 5 | 3h | 4 | 1,00% | 50°C | < 1 | Sin hidrólisis | Sin hidrólisis | 15,62 |
| 6 | 3h | 5 | 0,40% | 60°C | < 1 | Sin hidrólisis | Sin hidrólisis | 13,78 |
| C1 | 1h | 7 | 1,00% | 60°C | / | Parcialmente hidrolizado | Parcialmente hidrolizado | / |
| C2 | 1h | 8 | 1,00% | 60°C | / | Parcialmente hidrolizado | Parcialmente hidrolizado | / |
| C3 | 2h | 7 | 1,00% | 60°C | / | Parcialmente hidrolizado | Parcialmente hidrolizado | / |
| C4 | 2h | 8 | 1,00% | 60°C | / | Parcialmente hidrolizado | Parcialmente hidrolizado | / |
| C5 | 3h | 7 | 1,00% | 60°C | / | Parcialmente hidrolizado | Parcialmente hidrolizado | / |
| C6 | 3h | 8 | 1,00% | 60°C | / | Parcialmente hidrolizado | Parcialmente hidrolizado | / |

10 Como se muestra en la Tabla 2, cuando la oxidación se llevó a cabo a pH 4 o 5, no se observó hidrólisis ni mediante GPC ni mediante HPLC, mientras que a pH 7 u 8 se observó hidrólisis parcial. La Figura 2 muestra los resultados de la monitorización del comportamiento de hidrólisis en disoluciones acuosas de las muestras 1-6 que corresponden a los Ejemplos 1-6 como se muestra en la Tabla 2. En la Figura 2, el pico de GPC a 22,8 min. corresponde al SRP y permanece sin cambios, indicando que no hubo hidrólisis en las condiciones de los Ejemplos 1-6 en la Tabla 2. Además, los datos de los Ejemplos 1-6 en la Tabla 2 muestran una buena eficiencia de eliminación del titanio de menos de 1 ppm, según se detecta mediante ICP, y una buena velocidad de filtración.

15

Tabla 3

| Ejemplos 7-14 | | | | |
|---------------|---|------------------------|---------------------------------|---|
| Ejemplos | Temp. of oxidarion (°C) (AcOOH, pH 4,0, NaH ₂ PO ₄) | Temp. del filtro °C | Tiempo para la oxidación (h) | Contenido final de titanio en la disolución, detectado mediante ICP (ppm) |
| 7 | 60 | 65 | 1 | < 1 |
| 8 | 70 | 65 | 2 | < 1 |
| 9 | 70 | 65 | 1 | < 1 |
| 10 | 60 | 65 | 4 | < 1 |
| 11 | 60 | 65 | 2 | < 1 |
| 12 | 70 | 65 | 4 | < 1 |
| 13 | 60 | 75 | 2 | < 1 |
| 14 | 70 | 75 | 2 | < 1 |

La Tabla 3 indica que el tratamiento de oxidación a pH 4 ajustado mediante NaH₂PO₄, y usando AcOOH como oxidante, también proporcionó una buena eficiencia de eliminación del titanio de menos de 1 ppm según se detecta mediante ICP.

5

Tabla 4

| Ejemplos 15-17 y Ejemplos Comparativos 7-9 | | | |
|--|------------------------------|----------------------------------|--|
| Ejemplos | Auxiliar de la filtración | Tipo de ácido (a pH 4,0) | Contenido final de titanio en la disolución, detectado mediante ICP (ppm) |
| 15 | BH-20 | H ₃ PO ₄ | < 1 |
| 15 | BH-20 | NaH ₂ PO ₄ | < 1 |
| 17 | BH-40 | H ₃ PO ₄ | < 1 |
| 18 | BH-40 | KH ₂ PO ₄ | < 1 |
| 19 | Hyflosupercel | H ₃ PO ₄ | < 1 |
| C7 | BH-20 | HCl | No se puede filtrar. |
| C8 | BH-40 | AcOH | No se puede filtrar. |
| C9 | Hyflosupercel | H ₂ SO ₄ | No se puede filtrar. |

La Tabla 4 muestra la eficiencia de la eliminación del titanio residual usando diferentes auxiliares de filtración y usando diferentes ácidos en el tratamiento de oxidación mediante H₂O₂. A partir de la Tabla 4 se puede observar que se pueden usar diferentes ácidos, tales como BH-20, BH-40 e hyflosupercel, para facilitar la eficiencia satisfactoria de la eliminación del titanio residual. Con respecto al ácido usado para ajustar el pH para el tratamiento de oxidación, H₃PO₄, NaH₂PO₄ y KH₂PO₄ proporcionan todos ellos una buena eficiencia de eliminación del titanio residual, mientras que las muestras obtenidas usando HCl, AcOH y H₂SO₄ no se pueden filtrar en el procedimiento de filtración subsiguiente.

10

15

REIVINDICACIONES

1. Un método para eliminar titanio orgánico residual de una disolución acuosa de un poliéster que comprende titanio orgánico residual, que comprende las etapas de:
 - 5 (a) ajustar el pH de la disolución acuosa hasta un valor de 4,0 a 5,0 añadiendo ácido fosfórico o una sal ácida del mismo;
 - (b) tratar la disolución acuosa obtenida en la etapa (a) con un oxidante que es peróxido de hidrógeno o ácido peroxiacético, para dar como resultado un sólido que contiene titanio; y
 - (c) eliminar el sólido de la mezcla de reacción obtenida en la etapa (b).
- 10 2. El método según la reivindicación 1, que comprende además la etapa entre la etapa (b) y la etapa (c): ajustar el pH de mezcla de reacción obtenida en la etapa (b) hasta un valor de 6,0 a 7,0 con un álcali.
3. El método según la reivindicación 2, en el que el álcali usado está en forma de una disolución alcalina.
4. El método según la reivindicación 2, en el que el álcali usado está en forma de una disolución alcalina que tiene un valor de pH de 8,0 a 11,0.
- 15 5. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el pH de la disolución acuosa se ajusta hasta un valor de 4,0 en la etapa (a).
6. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el oxidante se usa en una cantidad de 0,2% a 5,0% en peso, preferiblemente de 0,5% a 2,0% en peso, con respecto al peso del poliéster en la disolución acuosa usada en la etapa (a).
- 20 7. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa (b) se lleva a cabo a una temperatura de 20°C a 80°C, preferiblemente de 50°C a 80°C.
8. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el tiempo de tratamiento de la etapa (b) es de 0,5 horas a 4,0 horas, preferiblemente 1,0 hora a 3,0 horas.
9. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa (c) se lleva a cabo mediante filtración.
- 25 10. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se introduce un auxiliar de la filtración en la disolución acuosa en una o más etapas de (a)-(c).
11. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 9-10, en el que la filtración en la etapa (c) se lleva a cabo a una temperatura de 40°C a 90°C, preferiblemente de 60°C a 80°C, más preferiblemente de 65°C a 75°C.
- 30 12. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 9-11, en el que la filtración en la etapa (c) se lleva a cabo a una presión de 101325 Pa (1,0 atm) a 405300 Pa (4,0 atm), y preferiblemente de 253313 Pa (2,5 atm) a 303975 Pa (3,0 atm).
13. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 9-12, en el que el tiempo de filtración en la etapa (c) es de 1,0 hora a 2,0 horas.
- 35 14. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el poliéster que comprende titanio orgánico residual se obtiene a partir de la preparación de poliéster en presencia de un catalizador a base de titanio.
15. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la disolución acuosa usada en la etapa (a) se obtiene disolviendo en agua el poliéster que comprende titanio orgánico residual, y filtrando opcionalmente la disolución.
16. El método según la reivindicación 14, en el que el catalizador a base de titanio es un titanato orgánico.
- 40 17. El método según la reivindicación 16, en el que el titanato orgánico es titanato de tetraalquilo.
18. El método según la reivindicación 17, en el que el titanato de tetraalquilo se selecciona del grupo que consiste en titanato de tetraisopropilo, titanato de tetrabutilo, y una combinación de los mismos.
19. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el poliéster es un poliéster de liberación de la suciedad.
- 45 20. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el poliéster es un copolímero de bloques de poliéter-poliéster.

21. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la concentración del poliéster en la disolución acuosa usada en la etapa (a) es de 10% a 90% en peso, preferiblemente 70% en peso.

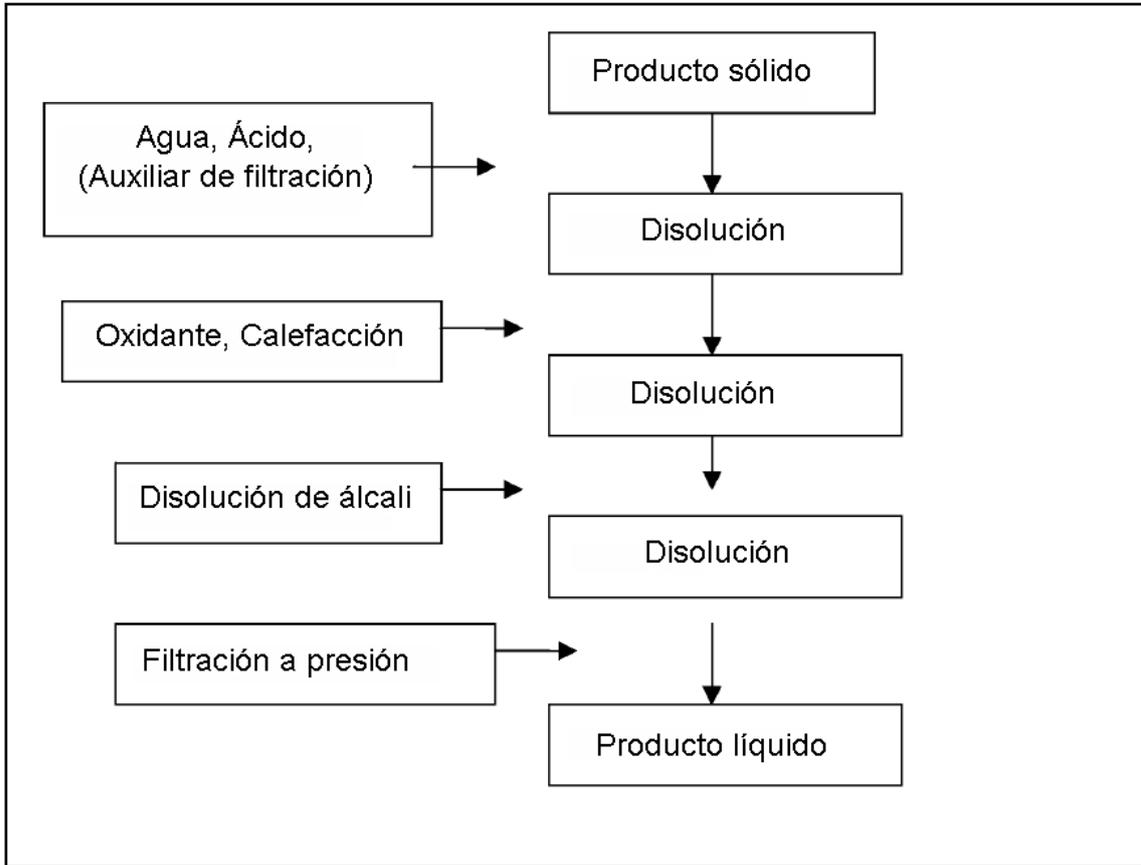


Figura 1

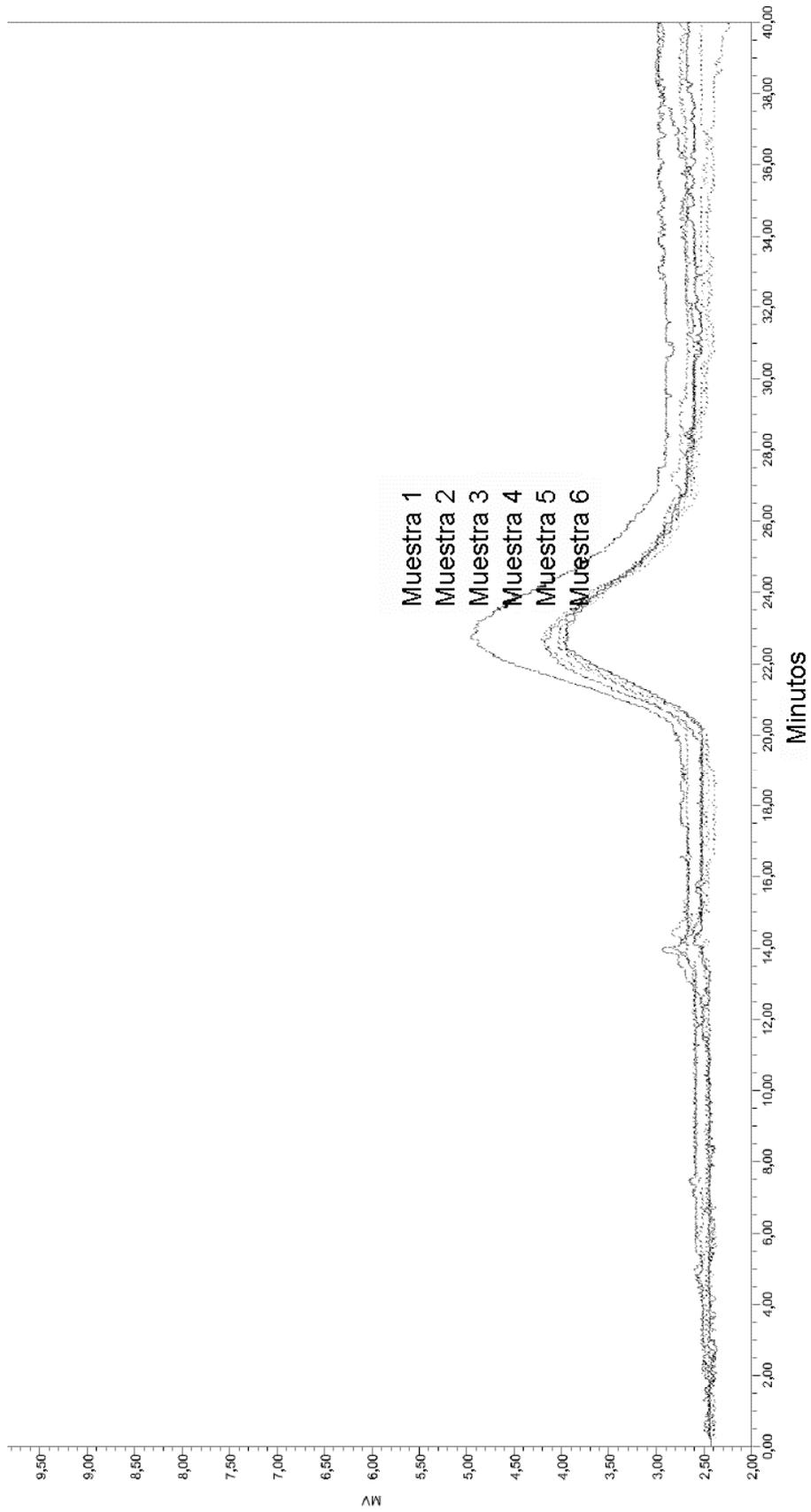


Figura 2