

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 648**

51 Int. Cl.:

C08G 63/16 (2006.01)

C08G 63/85 (2006.01)

B01J 31/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.02.2013 E 13154209 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2018 EP 2765149**

54 Título: **Procedimiento para la producción de un catalizador que contiene titanio, catalizador que contiene titanio, procedimiento para la producción de poliéster y poliéster**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.03.2019

73 Titular/es:

**UHDE INVENTA-FISCHER GMBH (50.0%)
Holzhauser Strasse 157-159
13509 Berlin, DE y
CATALYTIC TECHNOLOGIES LIMITED (50.0%)**

72 Inventor/es:

**SCHÖNNAGEL, MATTHIAS y
COOPER, ALAN THOMAS**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 704 648 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

Procedimiento para la producción de un catalizador que contiene titanio, catalizador que contiene titanio, procedimiento para la producción de poliéster y poliéster.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un catalizador que contiene titanio, en el que se hace reaccionar un alcóxido de titanio (IV) de alta pureza con un ácido alfa-hidroxicarboxílico. Además, la invención se refiere a un catalizador que contiene titanio que permite la producción de poliésteres de alta viscosidad con alta estabilidad térmica. Además, la invención se refiere a un procedimiento para la producción de poliésteres y poliésteres en sí mismos.

La estabilidad térmica de los poliésteres es particularmente necesaria para la extrusión de granulado de poliéster para, por ejemplo, aplicaciones de fibra, película y moldeo por inyección. La temperatura de extrusión requerida en combinación con el tiempo de retención necesario siempre dar lugar a cierto grado de degradación de los poliésteres usados. La tasa de degradación térmica de los poliésteres es principalmente una función de la viscosidad, la temperatura y el tipo de catalizador. La tasa de degradación también se acelera en presencia de oxígeno. La tasa de degradación térmica aumenta con una mayor viscosidad y/o temperatura del poliéster. La degradación térmica causa una tasa indeseable en cuanto a la calidad de (a) pérdida de viscosidad, (b) aumento de los grupos terminales, (c) aumento de los productos volátiles generados y/o (d) cambio en los colores (especialmente valores b^* más altos), y, por lo tanto, siempre se deteriora la calidad del poliéster hasta cierto punto.

Para la producción de poliésteres, los catalizadores, en su mayoría a base de metales, son necesarios para reducir el tiempo de reacción a un período comercialmente asequible. Los catalizadores influyen no solo en la cinética de reacción principal, sino también en la calidad del producto final de poliéster. Los catalizadores mejoran las reacciones directas (polimerización) e inversas (despolimerización) y reacciones laterales no deseadas adicionales en términos de formación de enlaces policromos. Las reacciones inversas y laterales cuentan para los procesos de degradación térmica. Diferentes catalizadores tienen diferentes comportamientos de acuerdo con los mecanismos de cómo influyen en la degradación térmica. Es sabido que catalizadores como el zinc (Zn), el cobalto (Co) y el níquel (Ni) son muy activos en acelerar las reacciones inversas y laterales, pero el antimonio (Sb), el germanio (Ge) o el titanio (Ti) también muestran estas reacciones. Desde los primeros días de la invención del poliéster, se investigaron casi todos los elementos de la tabla periódica y las combinaciones de los elementos como diferentes compuestos para mejorar la tasa de polimerización y la selectividad para una calidad optimizada de los poliésteres.

Para reducir las reacciones no deseadas del catalizador, muy a menudo se añade un compuesto de fósforo para desactivar el catalizador metálico. El catalizador metálico debe estar en una forma soluble para reaccionar mejor y la mayoría de los metales o compuestos metálicos forman una precipitación inactiva insoluble y catalítica con compuestos de fósforo a las temperaturas de procesamiento del poliéster. Estas precipitaciones dan lugar a una turbidez no deseada en productos finales amorfos como películas y frascos. Las cantidades excesivas de un compuesto de fósforo pueden obstaculizar la actividad catalítica del catalizador por completo.

En 1937, la producción de poliésteres fue patentada por Wallace H. Carothers. Los poliésteres, basados en TPA, fueron patentados en 1949 por Whinfield y Dickson. En este momento los poliésteres se producían solo en procesos discontinuos.

La introducción de procesos continuos en 1960 permitió la producción a gran escala.

Todos los procesos continuos de poliéster consisten en las etapas de reacción 'esterificación' y 'polimerización'. Durante la esterificación, TPA y EG reaccionan con un diéster, llamado bishidroxietilentereftalato (BHET) o monómero. Esta reacción es autocatalizada por los iones H^+ existentes de los reactantes y, por lo tanto, no necesita otros catalizadores suministrados externamente.

En la reacción de policondensación posterior (también llamada polimerización), principalmente los grupos terminales carboxilo e hidroxilo existentes reaccionan con cadenas moleculares largas mientras liberan EG. La tasa de policondensación depende de la temperatura del proceso, el tiempo de residencia, la presión en la región de vacío, las tasas de renovación de la superficie, pero los catalizadores también tienen un efecto decisivo en la velocidad de reacción. En 1949, Whinfield y Dickson produjeron un PET de mayor peso molecular después de un tiempo de residencia de 72 horas, incluso sin la adición de un catalizador. Pronto se reconoció que los catalizadores, por ejemplo a base de antimonio, titanio, aluminio, magnesio, germanio y otros, pueden reducir el tiempo de residencia a unas pocas horas.

Ludewig informó en el Book of Polyester Fibers, Chemistry and Technology, 1975, de muchos catalizadores previamente conocidos para la polimerización. Informó del conocimiento predominante de varios catalizadores, generalmente sales de acetato de metales, por orden de reactividad. Los llamados catalizadores primarios, como los compuestos de antimonio, germanio y titanio, tienen la mejor calidad catalítica. Los llamados catalizadores secundarios para la reacción de polimerización se basan en elementos de los grupos 1.º y 2.º de la tabla periódica,

aluminio y manganeso. Es bien sabido que los catalizadores utilizados tienen un impacto indeseable en el aumento de la viscosidad o incluso en la viscosidad final debido a reacciones inversas.

Además de la actividad de un catalizador, la selectividad en términos de reacciones laterales es importante. En la producción de PET, las reacciones laterales producen principalmente una pigmentación amarilla y un aumento indeseable de acetaldehído. El germanio y el antimonio tienen el mejor desempeño con respecto a la selectividad por PET, lo que da como resultado muchas décadas de uso en plantas de producción comercial, y los productores no tienen en cuenta compuestos de titanio más reactivos debido a la formación incompensable de enlaces policromados (especialmente el amarilleamiento). Para la producción de otros poliésteres como el poli(tereftalato de butileno) u otros copoliésteres, se prefieren compuestos de titanio como catalizadores en los que el amarilleamiento solo se produce en menor medida.

Otro aspecto importante en el uso de catalizadores es su desactivación total o parcial, porque los catalizadores también catalizan reacciones de despolimerización a diferentes velocidades. Estas reacciones de despolimerización son perceptibles durante el proceso de fusión, en la etapa de SSP, durante las etapas de extrusión o incluso en el producto final. Una amplia variedad de agentes de desactivación basados en fósforo, más frecuentemente conocidos como estabilizadores, se utilizan a menudo para controlar la despolimerización.

Típicamente, los grandes procesos continuos para producir PET dividen la policondensación en PET de alto peso molecular en dos etapas; una polimerización por fusión y SSP. En la primera etapa, el PET se polimeriza en fase fundida hasta un peso molecular medio de hasta aproximadamente 18 000 g/mol, correspondiente a aproximadamente 100 unidades de monómero y una viscosidad intrínseca de aproximadamente 0,60 dl/g.

A esto le puede seguir un procesamiento directo de fusión en películas o fibras o alimentación en un sistema de granulación con enfriamiento y corte del polímero para obtener un granulado de PET pequeño definido, a menudo llamado gránulos o virutas. Estos granulados se alimentan luego a un reactor de SSP para lograr el polímero final deseado de alta viscosidad y alto peso molecular. El peso molecular final está determinado por la temperatura del proceso seleccionada, generalmente 200 °C-225 °C y el tiempo de retención. Para garantizar que las virutas de PET no sufran daño oxidativo, se utiliza un gas portador como el nitrógeno para el suministro de calor y para eliminar los productos de reacción volátiles formados. El peso molecular final se define por el uso final deseado. El PET para fabricar frascos de PET tiene un peso molecular de aproximadamente 26 000 g/mol, que se relaciona con aproximadamente 140 unidades monoméricas y una viscosidad intrínseca equivalente de aproximadamente 0,80 dl/g.

Desde 2004 se conoce un proceso de PET continuo de Uhde Inventa-Fischer, que alcanza un peso molecular de aproximadamente 26 000 g/mol directamente en la masa fundida con un sistema catalítico de antimonio; esto elimina la segunda etapa de SSP para lograr poliésteres de alta viscosidad.

En los últimos 20 años, el interés en los catalizadores libres de metales pesados para PET ha aumentado enormemente, como demuestran muchas discusiones en congresos mundiales sobre PET y numerosas solicitudes de patentes sobre este tema. Una fuerza motriz no solo es una mayor tolerabilidad para los seres humanos y el medio ambiente, sino también para mejorar la calidad del producto de PET y las condiciones de procesamiento del material. Además del antimonio, el cobalto y el bismuto, utilizados como aditivos en PET, también se clasifican como metales pesados.

La bibliografía de patentes y, en particular, Ludewig abordan la sustitución del antimonio y germanio como catalizadores de polimerización utilizando predominantemente catalizadores de titanio junto con cocatalizadores y un componente de fósforo. Específicamente, las fórmulas libres de antimonio o de metales pesados se refieren a una preparación de polimerización por fusión de PET de peso molecular medio con una viscosidad intrínseca máxima de aproximadamente 0,60 dl/g, seguida de SSP.

En muchas patentes, se han mencionado explícitamente enormes dificultades cuando se produce una masa fundida de polímero de alta viscosidad de aproximadamente 0,80 dl/g, tal como la pigmentación amarilla y el aumento de la formación de acetaldehído con respecto al uso de catalizadores libres de antimonio.

Jernigan et al. justificaron en la patente de EE. UU. 7.368.522 [Eastman, 24/02/2006], la etapa de acuerdo con la invención de usar antimonio para alcanzar una viscosidad intrínseca de aproximadamente 0,75 dl/g y una calidad de producto aceptable en la masa fundida sin SSP adicional, argumentando que la tarea no se puede cumplir con catalizadores de titanio.

Cholod et al. en la patente de EE. UU. 4.356.299 [Rohm y Haas, 02/04/1982] usan un sistema híbrido que consiste en un compuesto de alquil-titanio y antimonio. Fue posible alcanzar la viscosidad intrínseca estándar de aproximadamente 0,6 dl/g en la masa fundida en menos tiempo de lo habitual con antimonio, evitando al mismo tiempo las desventajas de una coloración amarilla con compuestos de titanio.

Schaaf et al. en la patente de EE. UU. 6.559.271 B2 [UIF, 13/09/2001] divulgaron una fórmula basada en

compuestos de titanio en combinación con cobalto, que se puede usar incluso hasta 280 °C. El cobalto actúa a la vez en esta formulación como cocatalizador y como colorante azul para controlar el tono amarillo. Para controlar el contenido de acetaldehído, los catalizadores se desactivan con compuestos de fósforo y, además, se utilizaron sustancias de unión a acetaldehído. Esta fórmula se puede usar para pesos moleculares más altos en la masa fundida de 0,63 a 1,00 dl/g de viscosidad intrínseca.

Moore et al. en la patente de EE. UU. 7.094.863 B2 [Wellman, 24/11/2004] reivindican una formulación de catalizador libre de antimonio para la producción de gránulos de PET específicamente para frascos. Se divulgan propiedades de producto mejoradas, como estabilidad dimensional y transparencia para aplicaciones de llenado en caliente. La fórmula permite un contenido de cobalto de hasta 50 ppm además de antimonio. La invención se refiere a la producción de poliéster con viscosidad media y al uso adicional de una SSP.

Yamamoto et al. en la patente de EE. UU. 7.544.762 B2 [Teijin, 16/07/2002] publicaron una formulación libre de metales pesados con buen color y bajo contenido de acetaldehído, basada en un componente de titanio-fósforo. La viscosidad de la masa fundida alcanzó un máximo de 0,64 dl/g.

Fujimori et al. en la patente de EE. UU. 2004/0044173 A1 [Teijin, 24/08/2003] publicaron una formulación libre de metales pesados con buen color y bajo contenido de acetaldehído, basada en un componente de titanio-fósforo y añadiendo compuestos de elementos de los grupos de la tabla periódica Ia, IIa, Mg, Fe o Co. Las viscosidades máximas alcanzadas de la masa fundida son de 0,64 dl/g; por lo tanto, se necesita una SSP para lograr viscosidades más altas.

Siddiqui et al. en la solicitud de patente WO 2004-065452 A1 [Sabic, 23/01/2003] utilizan un sistema catalítico de Ti-Na-glicolato y alcanza viscosidades de 0,63 a 0,66 dl/g en la masa fundida. En este caso, también es necesario una SSP para aumentar el peso molecular.

Ohmatsuzawa et al. en la patente EP 1013692 [Mitsui, 23/12/1999] usan un catalizador de titanio sólido, obtenido por deshidratación de un compuesto de haluro de titanio y reacción con un compuesto de P y el uso de un compuesto de magnesio como cocatalizador. Como alternativa a los elementos de Mg del grupo IIa de la tabla periódica también se mencionan metales pesados. Los resultados obtenidos en términos de viscosidades son aproximadamente 0,65 dl/g y requieren una SSP para lograr viscosidades más altas.

Perdiz et al. en la patente de EE. UU. 2007/010648 A1 [Johnson Matthey, 10/05/2004] utilizan Ti, Zr y Hf con ácidos 2-hidroxicarboxílicos y un compuesto de amonio cuaternario en lugar de alcóxidos de Ti simples. Incluso en este caso, las viscosidades obtenidas en la masa fundida son solo de aproximadamente 0,62 dl/g y requieren una SSP para lograr viscosidades más altas.

Qi et al. en la patente EP 2006 315 [Toray, 21/12/2008] también usan un sistema de titanio, fósforo y cocatalizador para la producción de PET, en el que el cocatalizador es preferentemente una mezcla de Mg, Mn, Ca y Co. Este sistema proporciona una viscosidad de fusión de aproximadamente 0,67 dl/g.

En la solicitud de patente WO 2008/150350 A1 [Eastman, 23/05/2007] Jernigan describe un sistema catalítico basado en Ti con una adición posterior de fósforo al proceso de fabricación de PET, con el cual se puede lograr una alta viscosidad en la masa fundida en un tiempo de reacción más corto con bajo contenido de acetaldehído. El uso de una SSP ya no se considera necesario. La patente también describe el uso de otros aditivos, incluido el uso de nitruro de titanio (TiN). En contraste con la realidad comercial, se utilizan cantidades extremadamente altas de colorantes (rojo 7-9 ppm, azul 13-18 ppm) y los valores de color generados están extremadamente distorsionados por los colorantes. Se requiere un alto nivel de adición de colorante para enmascarar la coloración amarilla formada durante el proceso de extrusión de los granulados de PET antes del uso comercial.

Schönnagel en el documento US 2012/088898 A1 divulga una mezcla de catalizador que comprende un compuesto que contiene titanio, un cocatalizador y un colorante azul para lograr una masa fundida de poliéster de alta viscosidad con muy buenos colores. La patente mencionó también alcóxidos de titanio (IV), pero siempre utilizados en una mezcla con otros componentes y no usados solo en una pureza elevada. Además, la mezcla permite la producción de poliésteres con alta viscosidad y buen color, pero no con una alta estabilidad térmica. Sin embargo, es sabido por el estado de la técnica que las especies de titanio orgánico tienen una fuerte tendencia a oxidarse a especies de óxido de titanio, lo que hace que los catalizadores sean ineficaces.

El documento US 6.080.834 describe una composición de catalizador que comprende un compuesto de titanio, un agente complejante, un disolvente y, opcionalmente, un cocatalizador. También se divulga un proceso para producir la composición.

DC Bradley describe en Chemical Reviews, 1989, vol. 89, n.º 6, 1317-1322 alcóxidos metálicos como precursores de materiales electrónicos y cerámicos.

En la solicitud de patente US 2001/0162205 A1 se describe un catalizador utilizado en la producción de PBS o sus copoliésteres y el procedimiento de preparación del mismo.

5 El documento WO 2004/050239 describe una composición de catalizador que comprende un producto de reacción de un alcóxido o alcóxido condensado de un metal, seleccionado de titanio, circonio, hafnio, aluminio o alantánido, un alcohol que contiene al menos 2 grupos hidroxilo, un ácido 2-hidroxicarboxílico y una base en el que la relación molar de la base con respecto al ácido 2-hidroxicarboxílico está en el intervalo de 0,01-0,79:1.

10 J. Tsai describe en J. Am. Chem. Soc., 82 [6], 1409-15 (1999) los efectos de la relación molar de ácido cítrico con respecto a cationes y del valor de pH en la formación y el comportamiento de descomposición térmica del citrato de bario y titanio.

15 En el documento EP 2 365 029 A2 se divulgan composiciones de resina de poliéster procedimientos para producir las mismas, películas de poliéster y módulos de generación de torres de paneles solares.

Además, el documento EP 1 491 572 A1 describe un procedimiento de producción de poliéster, una composición de poliéster y fibras de poliéster.

20 La polimerización de poliésteres de alta viscosidad, especialmente PET, se realiza comercialmente con un sistema catalítico de antimonio. Otros sistemas catalizadores tienden a tener un mayor comportamiento de degradación térmica más alta, lo que da como resultado especialmente una pérdida de viscosidad, un aumento en los grupos terminales COOH y un aumento de AA durante la reextrusión. La tarea de la presente invención era demostrar un sistema catalítico alternativo al antimonio con un comportamiento de degradación térmica menor, especialmente durante la reextrusión. Para simular la degradación térmica durante la reextrusión, se definió un procedimiento de degradación térmica altamente persuasivo.

25 Partiendo de esta técnica anterior, el objetivo de la presente invención es proporcionar catalizadores para la producción de poliésteres, que permitan la producción de poliéster con alta viscosidad y alta estabilidad térmica.

30 Este objetivo se resuelve mediante el procedimiento para la producción de un catalizador que contiene titanio con las características de la reivindicación 1, un catalizador que contiene titanio de acuerdo con la reivindicación 9, un procedimiento para la producción de un poliéster con las características de la reivindicación 13, así como un poliéster con las características de la reivindicación 17. Las respectivas reivindicaciones adjuntas reflejan modos de realización ventajosos.

35 De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para la producción de un catalizador que contiene titanio, comprendiendo el procedimiento hacer reaccionar al menos un alcóxido de titanio (IV) de fórmula general



40 en la que cada R es el mismo o diferente de un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 32 átomos de carbono, con al menos un ácido alfa-hidroxicarboxílico, formando de este modo una o más especies de alfa-hidroxicarboxilato de titanio y un alcohol con la fórmula ROH, en la que el contenido total de la suma de todas las especies de óxido de titanio, con respecto a al menos un alcóxido de titanio (IV), Ti(OR)_4 es $\leq 10,0$ % en moles.

45 El punto crucial de la presente invención es el hecho de que el material de partida, es decir, el alcóxido de titanio (IV), se utiliza en una alta pureza; a saber, que tiene un bajo contenido de especies de óxido de titanio, que se encuentra por debajo del 10,0 % en moles.

50 De acuerdo con la presente invención, el término "especies de óxido de titanio" comprende cada compuesto de titanio que comprende al menos un átomo de oxígeno en forma de un óxido. Por lo tanto, este término abarca especies como TiO_2 , TiO_x y todos los óxidos mixtos de titanio, que comprenden un óxido-oxígeno, así como otros residuos orgánicos. Especialmente, los compuestos de acuerdo con la fórmula general $\text{TiO}_x(\text{OR})_{4-2x}$ con $0 < x < 2$ y R como se ha definido anteriormente están englobados en esta definición.

55 Sorprendentemente, se descubrió que el producto que surge de esta reacción, es decir, el catalizador que contiene titanio, permite la producción de poliésteres con una alta estabilidad térmica así como una alta viscosidad. Evidentemente, la pureza del catalizador de titanio, especialmente en lo que se refiere a su contenido de especies de óxido de titanio, tiene un efecto beneficioso en las propiedades del poliéster resultante.

60 De acuerdo con un modo de realización preferente, el contenido total de la suma de todas las especies de óxido de titanio con respecto a al menos un alcóxido de titanio (IV) es $\leq 4,00$ % en moles, preferentemente $\leq 2,00$ % en moles, más preferentemente $\leq 1,00$ % en moles, más preferentemente $\leq 0,60$ % en moles, más preferentemente $\leq 0,30$ % en moles, especialmente preferente $\leq 0,01$ % en moles.

Además, es ventajoso que el ácido alfa-hidroxicarboxílico se seleccione del grupo que consiste en ácido cítrico, ácido láctico, ácido tartárico y ácido málico.

5 Los residuos R preferentes como se definen en la fórmula general mencionada anteriormente se seleccionan del grupo que consiste en i-propilo, metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, i-butilo, t-butilo, todos los posibles isómeros de pentilo, todos los posibles isómeros de hexilo, todos los posibles isómeros de heptilo, todos los posibles isómeros de octilo; en los que i-propilo es especialmente preferente.

10 Además, es ventajoso que la relación molar del al menos un ácido alfa-hidroxicarboxílico con respecto al titanio en el al menos un alcóxido de titanio (IV) en la reacción mencionada anteriormente varíe de 1 a 4, preferentemente de 2 a 2,9, especialmente preferente de 2,4 a 2,6.

15 El al menos un ácido alfa-hidroxicarboxílico puede estar presente como solución, preferentemente una solución acuosa, más preferentemente una solución acuosa con un contenido total del al menos un ácido alfa-hidroxicarboxílico desde un 10 % en peso hasta el límite de solubilidad, especialmente preferente una solución acuosa con un contenido total del al menos un ácido alfa-hidroxicarboxílico de un 30 % en peso a un 90 % en peso, y al menos un alcóxido de titanio(IV) se añade a la solución del al menos un ácido alfa-hidroxicarboxílico.

20 Además, es posible que, una vez completada la reacción, se elimine de la mezcla de reacción al menos una parte o la totalidad del alcohol con la fórmula ROH, preferentemente por destilación. Sin embargo, también es posible que el alcohol ROH resultante de la reacción química subyacente pueda permanecer en el catalizador que contiene titanio.

25 Otro modo de realización preferente prevé que, una vez completada la reacción, se añada agua, preferentemente después de la eliminación del alcohol ROH como se describe anteriormente, hasta que se obtenga un contenido de titanio, calculado como Ti, de un 0,1 % en peso a un 50 % en peso, preferentemente un 1 % en peso a un 20 % en peso, especialmente preferente un 2 % en peso a un 7 % en peso. La concentración del catalizador se calcula como Ti solo, es decir, cuando se calcula la concentración, no se consideran los residuos orgánicos tales como el ácido alfa-hidroxicarboxílico y/o el alcohol.

30 De forma alternativa, también es posible que, una vez completada la reacción, todos los disolventes se eliminen y la una o más especies de alfa-hidroxicarboxilato de titanio se obtengan como una sustancia sin diluir o sólida.

35 De acuerdo con un segundo modo de realización de la presente invención, se proporciona un catalizador que contiene titanio, que comprende preferentemente una o más especies de alfa-hidroxicarboxilato de titanio, que tiene un contenido global de la suma de todas las especies de óxido de titanio con respecto a la suma de todas las especies de alfa-hidroxicarboxilato de titanio de $\leq 10,00$ % en moles, preferentemente $\leq 4,00$ % en moles, más preferentemente $\leq 2,00$ % en moles, más preferentemente $\leq 1,00$ % en moles, más preferentemente $\leq 0,60$ % en moles, más preferentemente $\leq 0,30$ % en moles, especialmente preferente $\leq 0,01$ % en moles.

40 De acuerdo con la invención, el catalizador que contiene titanio se produce con un procedimiento de acuerdo con la invención como se describe anteriormente.

45 De acuerdo con la invención, la pureza de los materiales de partida utilizados para producir el catalizador que contiene titanio también tiene un impacto en la pureza resultante del propio catalizador que contiene titanio en lo que se refiere al contenido de óxido.

50 El bajo contenido de especies de óxido de titanio característico del catalizador de titanio se conserva y también se protege de la formación de especies de óxido de titanio durante el almacenamiento y uso del producto, estabilizando ligandos quelantes, tales como los ácidos alfa-hidroxicarboxílicos descritos.

55 Sin pretender imponer ninguna teoría, se podría esperar que otros ligandos quelantes estabilizadores desempeñen el mismo papel que el ácido alfa-hidroxicarboxílico, al preservar y también proteger al catalizador de titanio de la formación de especies de óxido de titanio indeseables durante el almacenamiento y uso del producto.

60 Es posible que el catalizador que contiene titanio esté presente como solución, preferentemente una solución acuosa con un valor de pH preferente en el intervalo de 0 a 4, preferentemente 1 a 4 o una solución en un alcano diol seleccionado de etilenglicol, 1,3-propienglicol, 1,4-butanodiol o mezclas de los mismos, con un contenido de titanio preferente, calculado como Ti, de un 0,00001 a un 99,999 % en peso, preferentemente de un 0,1 % en peso a un 50 % en peso, más preferentemente de un 1 % en peso a un 20 % en peso, especialmente preferente de un 2 % en peso a un 7 % en peso.

65 De forma alternativa, el catalizador que contiene titanio también puede estar presente como sustancia sin diluir o sólida.

El catalizador que contiene titanio puede comprender uno o más componentes adicionales, tales como, por ejemplo,

al menos uno de un cocatalizador, un colorante, un inhibidor, un compuesto de fósforo, un depurador, un reticulador, un modificador de grupo terminal, un agente opacificante, un aditivo de recalentamiento o mezclas de dos o más de los mismos o diferentes compuestos mencionados anteriormente.

5 Otro aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un poliéster, que se puede realizar por policondensación de al menos un ácido dicarboxílico con al menos un dialcohol, o transesterificación de al menos un diéster de al menos un ácido dicarboxílico con al menos un dialcohol. El procedimiento de acuerdo con la invención para la producción de un poliéster utiliza un catalizador que contiene titanio, como se describe anteriormente. Este catalizador que contiene titanio se añade antes, durante y/o después de la reacción de policondensación o reacción de transesterificación, es decir, se añade a los materiales de partida, durante la reacción respectiva de los materiales de partida y/o después de completar la reacción respectiva.

10 Preferentemente, el catalizador que contiene titanio se añade a la reacción de policondensación o reacción de transesterificación, respectivamente, en una cantidad que da como resultado un contenido de titanio, calculado como Ti, de 1 a 1000 ppm, preferentemente de 2 a 500 ppm, especialmente preferente de 3 a 25 ppm en el poliéster resultante.

15 En un modo de realización preferente, después de la policondensación o transesterificación, respectivamente, el poliéster obtenido se poscondensa y/o se somete a una reducción de los compuestos volátiles contenidos, especialmente acetaldehído.

20 El procedimiento para la producción de un poliéster se puede llevar a cabo en un proceso discontinuo o continuo.

25 Especialmente preferente es una reacción para la producción de poli(tereftalato de etileno) (PET), que se puede realizar ya sea por policondensación de ácido tereftálico con etilenglicol o por transesterificación de bis-hidroxietilentereftalato (BHET) con etilenglicol.

30 El PET pertenece al grupo de los poliésteres, que se caracterizan por la reacción de un ácido dicarboxílico o los ésteres del mismo con un diol para formar moléculas de cadena larga. En el PET, el ácido dicarboxílico es ácido tereftálico, en lo sucesivo en el presente documento denominado TPA, y el diol es etilenglicol, en lo sucesivo en el presente documento denominado EG. También otros ácidos dicarboxílicos como el ácido isoftálico y/u otros dioles como el dietilenglicol se incorporan en algún momento hasta cierto punto para modificar las propiedades del poliéster. En la actualidad, la producción global de PET es de aproximadamente 36 millones de toneladas al año y tiene aplicaciones particulares en la producción de frascos, envases, fibras y polímeros de ingeniería.

35 La mayoría de PET se produce en dos etapas continuas. La primera etapa es la producción de un PET de viscosidad media en la fase líquida o de fusión con la posterior formación de granulado (también virutas, gránulos) mediante enfriamiento y corte. La segunda etapa es un aumento de la viscosidad del PET en un reactor de poscondensación en estado sólido, en lo sucesivo en el presente documento denominada SSP.

40 Para la polimerización de poliéster de alta viscosidad, en particular para la polimerización de PET, se ha utilizado un catalizador de titanio de alta pureza. Sorprendentemente, se encontró que el poliéster PET producido con este catalizador muestra una estabilidad térmica significativamente mejorada. La tasa de degradación térmica de este poliéster fue mejor que la referencia con el tipo de catalizador de antimonio estándar o con los catalizadores de titanio alternativos en términos de menor pérdida de viscosidad, menor aumento grupos terminales COOH, menor aumento de productos volátiles generados como AA y menor cambio en los colores.

45 Otro aspecto más de la presente invención se refiere a un poliéster, que contiene un catalizador como se describe anteriormente y/o es obtenible de acuerdo con un procedimiento como se describe anteriormente.

50 En un modo de realización preferente, este poliéster es poli(tereftalato de etileno) (PET).

Las características preferentes de este poliéster son:

- 55 a) una viscosidad intrínseca (IV) de más de 0,70 dl/g,
b) un aumento de la concentración de los grupos terminales COOH, medida a 290 °C, de ≤ 2 mmol/kg en 10 min,
c) un aumento de la formación de acetaldehído, medido a 290 °C, ≤ 1 ppm por minuto
d) una disminución del color L^* , medida a 290 °C, ≤ 1 unidad por minuto y/o
60 e) un aumento del color b^* , medido a 290 °C, $\leq 0,4$ unidades por minuto.

65 La presente invención se describe con mayor detalle con referencia a los siguientes ejemplos y especificaciones. Sin embargo, el alcance de la invención no se limita a los modos de realización especiales que se describen a continuación.

1. Procedimiento para la producción del catalizador de titanio de alta pureza

1.1 Materiales de partida

5 **Muestra 1**

Se usó ortotitanato de tetraisopropilo, VERTEC® TIPT, pureza de +97 % p/p, como suministró Alfa Aesar.

Muestra 2

10 Se destiló a vacío ortotitanato de tetraisopropilo, VERTEC® TIPT, pureza de +97 % p/p, usando una columna no empacutada de 15 cm (50 mbar, 134 °C) para proporcionar un líquido transparente e incoloro.

Muestra 3

15 Se usó ortotitanato de tetraisopropilo, TIPT ultra puro IG, pureza de +99,8 % p/p, pureza de metales de un 99,99999 % p/p, como suministró Catalytic Technologies Ltd.

Caracterización de TIPT

20 **Tabla 1**

Muestra de TIPT	Ensayo de Ti (% p/p)*	Volátiles totales (% p/p)**	Ensayo de Ti corregido (% p/p)***	Diferencial del ensayo de Ti corregido respecto al 100 % puro teórico (% p/p)****	Diferencial del ensayo de Ti corregido respecto al teórico (%)*****
1	17,15	0,3	17,20	0,36	2,14
2	17,02	0,1	17,04	0,20	1,19
3	16,88	0,0	16,88	0,04	0,24

*Ensayo de Ti calculado usando el procedimiento de análisis 1.
 **Volátiles totales calculados utilizando el procedimiento de análisis 2.
 ***El ensayo de Ti corregido se calculó utilizando $[(100 \times (\text{ensayo de Ti})) / (100 - (\text{volátiles totales}))]$.
 ****Diferencial del ensayo de Ti corregido respecto al 100 % puro teórico calculado utilizando $[(\text{ensayo de Ti corregido}) - 16,84]$.
 ***** Diferencial del ensayo de Ti corregido respecto al teórico calculado $[(\text{Diferencial del ensayo de Ti corregido respecto al teórico}) / 16,84] \times 100$.

1.2. Procedimiento general para la producción de un catalizador de titanio de alta pureza (preparación de citrato de titanio)

25 Las muestras de TIPT 1, 2 y 3 (284 g, 1,0 mol) se cargaron independientemente en un matraz que contenía solución acuosa de ácido cítrico al 50 % p/p (963 g, 2,5 mol). El 2-propanol se eliminó de la solución mediante destilación. La solución de citrato de titanio se diluyó con agua destilada hasta obtener Ti al 5,0 % p/p y se usó para la síntesis de poliéster sin procesamiento adicional. La muestra 1 de TIPT proporcionó la muestra 1 de citrato de titanio; la muestra 2 de TIPT proporcionó la muestra 2 de citrato de titanio; la muestra 3 de TIPT proporcionó la muestra 3 de citrato de titanio.

1.2 Procedimientos de análisis.

35 **Procedimiento 1 - Determinación de un ensayo de titanio utilizando un titulador automático Metrohm**

Resumen

40 El contenido de titanio de una muestra se determina por digestión con ácido clorhídrico, reducción usando cloruro de cromo y luego titulación con una solución normalizada de sulfato de amonio férrico (alumbre férrico) usando un titulador automático.

Aparato

45 Balanza analítica (capaz de pesar hasta 0,1 mg)
 Sistema de titulación automática 721 NET TitrinoMetrohm que incluye PC y programa informático
 775 DosimatExMetrohm

Agitador magnético y barra agitadora
 Placa calefactora con agitador magnético, barra agitadora, baño de agua y controlador de temperatura
 Placa calefactora
 Matraces volumétricos de 1 l.
 5 Vasos de precipitados (400 ml y 150 ml de alto)
 Vidrios de reloj
 Probetas graduadas (25 ml y 500 ml)

Materiales

10 Ácido clorhídrico conc. de grado GPR
 Ácido sulfúrico conc. de grado GPR
 Dodecahidrato de sulfato de amonio férrico de grado GPR
 Sulfato de amonio de grado GPR
 15 Mercurio de grado GPR
 Polvo de zinc de grado GPR
 Dodecahidrato de sulfato de potasio y cromo (III) de grado GPR
 Cloruro de potasio de grado GPR
 Permanganato de potasio 0,02 mol (0,1 N) convols (a 1 l) procedente de BDH (o similar)
 20 Óxido de titanio (IV) al 99,9 %+ (procedente de Aldrich o similar)
 Agua desionizada
 Nitrógeno (para combustión) de grado HP
 Perlas de ebullición

Procedimiento

Solución de permanganato potásico:

30 Colocar una ampolla de 0,02 moles de permanganato potásico dentro del cuello de un matraz volumétrico de 1 l, utilizando una pieza de varilla de vidrio para romper la membrana superior. Empujar la varilla a través de la ampolla y romper el sello inferior. Retirar parcialmente la varilla de vidrio y dejar que la solución se vacíe en el matraz volumétrico, enjuagar la varilla de vidrio y la ampolla en el matraz volumétrico con agua desionizada y luego enrasar con agua desionizada.

35 Solución de sulfato de amonio férrico (alumbre férrico) (N/16):

40 Pesar 30 g de alumbre férrico en un matraz volumétrico de 1 l y disolver en aproximadamente 300 ml de agua desionizada. Añadir cuidadosamente de 10 a 12 ml de ácido sulfúrico conc. y mezclar bien. Diluir hasta aproximadamente un margen de 5 ml de la marca y añadir gota a gota la solución de permanganato potásico para dar una coloración rosada tenue. Enrasar con agua desionizada y mezclar. La solución se debe dejar reposar durante un mínimo de 48 horas y se debe factorizar antes de usarla.

Amalgama de zinc/mercurio:

45 En el frasco Schott de 500 ml (suministrado con el sistema de titulador automático), añadir aproximadamente 250 g de mercurio y 9 g de polvo de zinc (se pueden usar gránulos, pero son más lentos). Colocar en el agitador magnético, añadir la barra agitadora y agitar durante aproximadamente 24 horas.

Solución de cloruro de cromo (10 % en HCl al 10 %):

50 En un vaso de precipitados adecuado, pesar 100 g de dodecahidrato de sulfato de potasio y cromo (III), añadir aproximadamente 100 ml de agua desionizada y 10 ml de ácido clorhídrico conc. y disolver. Transferir la solución a un matraz volumétrico de 1 l enjuagando el vaso de precipitados con agua desionizada. Añadir aproximadamente 700 ml de agua desionizada y 90 ml de ácido clorhídrico conc., mezclar bien y enrasar con agua desionizada.
 55 Transferir una parte de esta solución al frasco Schott de 500 ml que contiene la amalgama de zinc/mercurio preparada, colocar la corriente de nitrógeno, trampa y línea de transferencia del Dosimat 775. Poner en marcha la corriente de nitrógeno y seguir agitando. El color cambiará de un verde/azul a un azul cielo cuando esté listo para usar. Periódicamente, el color puede volver a ser un verde/azul; si esto sucede, verificar que la corriente de nitrógeno sea satisfactoria; si todavía es verde/azul, probar con la adición de polvo de zinc; si todavía es verde/azul,
 60 deseche la solución, enjuague la amalgama con agua y añada nueva solución de cloruro de cromo.

Factorización de la solución de alumbre férrico:

65 En un vaso de precipitados de 150 ml, pesar de 0,15 a 0,25 g de óxido de titanio (IV), registrar el peso con 4 decimales. Añadir 15 ml (o 27,6 g) de ácido sulfúrico conc. y 10 g de sulfato de amonio. Cubrir con un vidrio de

reloj y calentar para disolver el óxido de titanio (placa calefactora fijada a 400 °C). Cuando el óxido de titanio parezca haberse disuelto, mantener el calor durante otros 5 minutos. Retirar de la placa calefactora y enfriar a temperatura ambiente antes de titular. Transferir cuantitativamente el contenido del vaso de precipitados al matraz de titulación y completar hasta la marca con agua desionizada. Añadir la barra agitadora, colocar la tapa en el matraz, insertar los

5 electrodos, la purga de nitrógeno y las salidas 721 NET y 775 Dosimat en la tapa y colocar el matraz en un baño de agua sobre la placa calefactora. Encender la purga de nitrógeno del matraz, el calentador y el agitador y deje que el matraz alcance una temperatura de aproximadamente 70 °C. Siga los procedimientos estándar hasta que se complete la normalización.

10 Contenido de titanio:

Pesar la cantidad apropiada de muestra en un vaso de precipitados de 150 ml y registrar el peso con 4 cifras decimales, añadir unas cuantas perlas de ebullición, 30 ml de ácido clorhídrico conc. y 30 ml de agua desionizada. Cubrir el vaso de precipitados con un vidrio de reloj y calentar en una placa calefactora para digerir durante al menos

15 20 min. Cuando esté completamente digerido, retirar de la placa calefactora y dejar que se enfríe. Transferir cuantitativamente el contenido del vaso de precipitados al matraz de titulación y completar hasta la marca con agua desionizada. Añadir la barra agitadora, colocar la tapa en el matraz, insertar los electrodos, la purga de nitrógeno y las salidas 721 NET y 775 Dosimat en la tapa y colocar el matraz en el baño de agua sobre la placa calefactora. Encender la purga de nitrógeno del matraz, encender el calentador y el agitador y dejar que el matraz alcance una

20 temperatura de aproximadamente 70 °C. Completar la titulación utilizando el titulador automático según las instrucciones del fabricante.

Cálculos

25
$$\text{Factorización de alambre férrico (N)} = \text{Peso de óxido de titanio} \times 0,999 \times 1000$$

$$\{(\text{Punto final 2} - \text{Punto final 1}) \times 79,9\}$$

$$\text{Contenido de titanio (\%)} = (\text{Punto final 2} - \text{Punto final 1}) \times 0,001 \times N \times 47,9 \times 100$$

30 Peso de la muestra.

Procedimiento 2 - Determinación de volátiles en TIPT

Aparato sugerido

35 Sistema de GC con procesamiento de datos.
 Columna capilar de sílice fundida WCOT de 50 m (0,53 mm de diámetro interno, DF = 5,0), revestimiento CP-SIL5CB
 Columna capilar de sílice fundida
 Jeringa de 5 µl
 40 2 matraces de 3 bocas de 100 ml
 Matraz de 500 ml (receptor)
 2 condensadores
 Cabeza de destilación
 Columna de destilación no empaquetada de 30 cm
 45 Adaptador de receptor
 Isomantle (1000 ml) con controlador
 Soporte de pinza, abrazadera y pinza
 Termómetro: -20 °C a 110 °C con adaptador B19 (BS 1704, Ref. B60/100)
 Balanza (4 cifras decimales)
 50 Rotámetro de nitrógeno de 0-2 l/min

Reactivos

Perlas de ebullición
 55 Ciclohexano de grado GPR
 n-propanol de grado AnalaR
 isopropanol de grado AnalaR
 Heptano de grado AnalaR

Destilación

Colocar algunas perlas de ebullición en el matraz A y ajustar los tapones. Pesar este aparato vacío [W1]. Verter aproximadamente 170 g de muestra y volver a pesar [W2]. Añadir 350 ml de ciclohexano y volver a pesar [W3]. Pese el matraz receptor vacío [W4]. Configurar el aparato como en la figura 1. Asegurarse de que el agua fluya a través

65 de los condensadores y de que el nitrógeno fluya a través del rotámetro a 0,5 l/min. Ajustar el controlador isomantle

al 60 % y aplicar calentamiento. Calentar a ebullición y recoger aproximadamente 300 ml de destilado. Durante toda la destilación, mantener el flujo de nitrógeno a 0,5 l/min. Pesar el matraz receptor y destilar [W5]. Pesar el matraz A [W6].

5 Preparación de la solución de calibración.

En un matraz volumétrico limpio y seco de 10 ml, pesar con exactitud aproximadamente 0,3 g de n-propanol [W7], 0,3 g de isopropanol [W8] y 0,3 g de heptano [W10]. Enrasar con ciclohexano.

Preparación de la solución problema.

10 En un matraz volumétrico limpio y seco de 100 ml, pesar con exactitud aproximadamente 0,3 g de n-propanol [W9]. Diluir hasta la marca con el destilado recogido y agitar bien.

Análisis

15 Configurar el cromatógrafo de gases en las condiciones apropiadas.

1. Calibración

20 Inyectar alícuotas de 1 µl de la solución de calibración. Calcular el factor de respuesta (Rf) para isopropanol utilizando la siguiente ecuación:

$$Rf_1 = \frac{\text{Área del pico de n-propanol} \times W8}{\text{Área del pico de isopropanol} \times W7}$$

25 Calcular el factor de respuesta (Rf) para heptano utilizando la siguiente ecuación:

$$Rf_2 = \frac{\text{Área del pico de n-propanol} \times W10}{\text{Área del pico de heptano} \times W7}$$

Se requiere una coincidencia en Rf de 0,01 para dos inyecciones consecutivas.

30 2. Análisis de las muestras

Inyectar alícuotas de 1 µl de la solución problema.
Calcular el % de isopropanol libre utilizando la siguiente ecuación:

$$35 \quad \% \text{ de isopropanol libre} = \frac{RF1 \times \text{Área del pico de isopropanol} \times W9 \times (W5 - W4)}{\text{Área del pico de n-propanol} \times (W2 - W1) \times 0,778}$$

Calcular el % de heptano utilizando la siguiente ecuación:

$$40 \quad \% \text{ de heptano} = \frac{RF2 \times \text{Área del pico de heptano} \times W9 \times (W5 - W4)}{\text{Área del pico de n-propanol} \times (W2 - W1) \times 0,778}$$

3. Balance de masas

El % de destilado perdido se puede calcular a partir de la siguiente ecuación:

$$45 \quad \% \text{ de pérdida} = \frac{(W5 - W4)}{(W3 - W6)} \times 100$$

W1 a W9 corresponden a los pesos utilizados en cada etapa del proceso de análisis como se describe anteriormente y deben registrarse para cada muestra analizada.

50 2. Procedimiento de producción de poliéster utilizando el catalizador de titanio de alta pureza.

2.1. Procedimiento general para la producción de un poliéster.

55 El catalizador de Ti se puede usar para la producción de cualquier poliéster que se caracteriza por la reacción de un ácido dicarboxílico o los ésteres del mismo con un diol para formar moléculas de cadena larga. El catalizador de Ti también se puede usar si se incorporan más de un ácido dicarboxílico y más de un diol en cierta medida para

modificar las propiedades del poliéster. Los ácidos dicarboxílicos y los dioles pueden estar basados en fuentes renovables.

El catalizador de Ti se puede usar como sustancia sin diluir, o como una solución o dispersión en cualquier sustancia portadora. El catalizador de Ti también se puede modificar con otros ligandos además de ácidos alfa-hidroxicarboxílicos o modificar con otros ligandos en lugar de ácidos alfa-hidroxicarboxílicos. Preferentemente, los ligandos protegen los bajos niveles de especies de óxido de titanio característicos del catalizador de titanio. El más preferente es el citrato de titanio como una solución en etilenglicol o butanodiol entre un 0,00001 y un 99,999 % p/p. El catalizador de Ti se puede mezclar con otras sustancias como cocatalizadores, colorantes, inhibidores, compuestos de fósforo u otros aditivos antes, durante o después de la adición al proceso de poliéster. La adición del catalizador de Ti se puede dividir en varias corrientes y cada una de estas corrientes se puede añadir en diferentes etapas en el proceso de poliéster.

El catalizador de Ti se puede añadir en cantidades de 1 a 1000 ppm de titanio en el polímero de poliéster final, más preferente en cantidades de 2 a 500 ppm de titanio en el polímero de poliéster final, para los poliésteres de PET más preferentes en cantidades de 3 a 25 ppm de titanio en el polímero final. También existe la posibilidad de combinar el catalizador de Ti con los tipos estándar de catalizador de antimonio u otros cocatalizadores en cualquier concentración. Es posible reducir la cantidad estándar de antimonio que se usa para producir PET a un tercio, a la mitad o al mínimo.

El catalizador de Ti se puede añadir solo o conjuntamente con una o más materias primas al comienzo del proceso de poliéster o en cualquier momento en cualquier etapa del proceso de poliéster. La adición preferente es antes o después del proceso de esterificación del ácido dicarboxílico y el diol. El proceso de esterificación puede avanzar hasta una tasa de conversión del 99,9 %, medida de acuerdo con la liberación de agua durante el proceso de esterificación. Las temperaturas durante la esterificación pueden ser de 150 °C a 300 °C a una presión de 0,03 a 3 MPa.

Para reducir las reacciones no deseadas de los catalizadores incluidos en las materias primas y otros aditivos, se puede añadir un compuesto de fósforo hasta una cantidad en la que la actividad catalítica del catalizador de Ti no se vea obstaculizada. El uso del catalizador de Ti también es posible sin el uso de compuestos de fósforo. El compuesto de fósforo puede ser cualquier compuesto especial o un compuesto de fósforo disponible comercialmente, tal como ácido fosfórico o fosfato de trietilo. La adición del compuesto de fósforo puede ser pura o diluida en cualquier sustancia portadora. El compuesto de fósforo se puede añadir puro o mezclado con otras sustancias como el catalizador de Ti, cocatalizadores, colorantes, inhibidores u otros aditivos antes o durante o después de la adición al proceso de poliéster. El compuesto de fósforo se puede añadir solo o conjuntamente con una o más materias primas al comienzo del proceso de poliéster o en cualquier momento en cualquier etapa del proceso de poliéster. La adición preferente es antes o después del proceso de esterificación del ácido dicarboxílico y el diol. El compuesto de fósforo se puede añadir en cantidades de 0 a 500 ppm de fósforo en el polímero de poliéster final, más preferente en cantidades de 5 a 100 ppm de fósforo en el polímero de poliéster final. Para el poliéster de PET lo más preferente es en cantidades de 5 a 35 ppm de fósforo en el polímero final.

Dependiendo del uso final del poliéster producido, no hay restricción a añadir otros aditivos para lograr determinadas propiedades del producto conjuntamente con el uso del catalizador de Ti. Por ejemplo, no hay restricción a añadir simultáneamente TiO_2 para obtener un efecto opacificante, a añadir colorantes para mejorar los valores de color, a añadir aditivos de recalentamiento como TiN o polvo de carbón negro para mejorar las propiedades de recalentamiento o influir en los colores, a añadir sales de magnesio para mejorar propiedades de fijación para película o a añadir otros cocatalizadores para mejorar la actividad catalítica. Con el uso del catalizador de Ti no hay necesidad de añadir un depurador de acetaldehído adicional, pero se podrían añadir depuradores de acetaldehído.

El catalizador de Ti también se puede utilizar para producir poliésteres de PET de cristalización lenta con bajo grado de cristalización. La cantidad marginal de catalizador utilizada, aproximadamente 10 ppm de Ti, genera muy pocos núcleos de cristal en comparación con el antimonio en una cantidad de 250 ppm usado comercialmente para PET. Los efectos de los poliésteres de cristalización lenta serán una menor demanda de energía para refusión, una mayor transparencia y propiedades de menor contracción.

2.2. Resultado y discusión

Los expertos en la materia entienden que los catalizadores son necesarios para reducir el tiempo de reacción a un proceso de poliéster asequible comercialmente y que influyen no solo en la cinética de reacción sino también en la calidad del producto final de poliéster. Los catalizadores mejoran las reacciones directas así como las inversas y las reacciones laterales no deseadas adicionales. Estas reacciones inversas y laterales cuentan para los procesos de degradación térmica. Cuanto mayor sea la viscosidad deseada, que es equivalente a la longitud de la cadena de poliéster, más difícil será lograr buenas propiedades del polímero. Se sabe que los poliésteres de alta viscosidad catalizados por titanio en el estado de la técnica tienen menos estabilidad térmica y tienden a generar policromos de amarillo a marrón a las temperaturas de reacción habituales.

La degradación térmica se produce durante la reacción en fase fundida, así como durante los procesos de refusión. Los procesos de refusión se utilizan cuando el granulado de poliéster se refunde, por ejemplo, por medio de procesos de extrusión para formar fibras, películas, preformas u otros recipientes. La degradación térmica causa una

5 tasa indeseable en cuanto a la calidad de (a) pérdida de viscosidad, (b) aumento de los grupos terminales, (c) aumento de los productos volátiles generados y/o (d) cambio en los colores (valores b^* más altos), y, por lo tanto, siempre se deteriora la calidad del poliéster hasta cierto punto.

Se sabe por "Thermal degradation of PET - A kinetic analysis of gravimetric data", Covney, J.D., Day, M. y Wiles, D.M., J. Appl. Polym. Sci., 28, 2887 (1983), que la degradación térmica de PET aumenta con mayor viscosidad, tiempos de reacción más prolongados y a mayor temperatura. Para determinar las tasas de degradación, un

10 procedimiento exacto es de gran importancia.

Es importante controlar la generación de acetaldehído (AA) como un producto de descomposición térmica en el procesamiento de frascos de PET durante el proceso en fase fundida, así como durante el proceso de refusión. Por Wick, G., "Characterization of PET Polymer for Bottle Manufacturing", presentación realizada en la Society of

15 Plastics Engineers, Benelux Seminar, 20-21 de mayo de 1980, Ámsterdam y publicada en "Modern Polyesters", John Scheirs y Timothy E. Long, Wiley 2003, página 486, se sabe que la tasa de regeneración de AA a partir del PET a 290 °C en el aire podría ser de hasta 130 ppm después de 10 min.

Por "Polyesterfasern", Dr. Hermann Ludewig, Akademie-Verlag Berlin, 1975, página 132-139, se sabe que la temperatura tiene una gran influencia en la degradación térmica pero sigue una cinética de segundo orden y depende de la cantidad de catalizador utilizada. En cualquier caso, la degradación térmica causa una pérdida de

20 viscosidad por escisión de la cadena, lo que da como resultado un aumento de los grupos terminales COOH.

Al introducir el catalizador de Ti de alta pureza, se encontró sorprendentemente que la degradación térmica total se redujo notablemente para el poliéster de PET de alta viscosidad en comparación con el sistema catalítico de antimonio estándar o en comparación con otros catalizadores de titanio disponibles comercialmente.

25

En la investigación se utilizó un reactor de alimentación discontinua, un proceso en régimen continuo y también un proceso de extrusión. Para una comparación exacta, todas las condiciones del proceso y la cantidad y el tipo del componente de fósforo se mantuvieron constantes y solo se varió el tipo de catalizador;

30

1. un catalizador estándar de glicolato de antimonio (Antraco, Youngsun® Antimony Glycolate),
 2. un catalizador de Ti estándar (VERTEC® TIPT, pureza de +97 % p/p, como citrato)
 3. y el catalizador de Ti reivindicado (Catalytic Technologies Ltd., IG Ultra-Pure TIPT, pureza de +99,8 % p/p, como citrato).
- 35

La prueba de tasa de degradación se llevó a cabo como se describe a 290 °C durante 10 minutos, bajo una atmósfera de nitrógeno, utilizando un baño de sal calentado.

40

Los resultados de los experimentos en régimen discontinuo (ejemplos A, B y C) mostraron una reactividad equivalente en la fase fundida del catalizador de citrato de Ti de alta pureza 3 y el catalizador de antimonio estándar, pero sorprendentemente, durante la prueba de degradación, la pérdida de viscosidad fue significativamente menor con aproximadamente 0,02 dl/g/min para el catalizador de citrato de Ti de alta pureza 3 y aproximadamente 0,03 dl/g/min para el catalizador de antimonio. Después de dos horas de reacción, el catalizador estándar de citrato de Ti 2 mostró una viscosidad decreciente que indica que, incluso en la fase fundida, la reacción de escisión de la

45 cadena del polímero fue más fuerte que la reacción de crecimiento de la cadena y, por lo tanto, la tasa de degradación térmica fue mayor. La menor tasa de degradación de aproximadamente 0,013 dl/g/min para el catalizador estándar de citrato de Ti 1 se atribuye a la menor viscosidad alcanzada de 0,71 dl/g frente a 0,78 dl/g lograda con el antimonio estándar y el catalizador de citrato de Ti de alta pureza 3.

50

Además, los resultados de los experimentos en régimen discontinuo mostraron una ligera disminución en la generación de grupos terminales COOH durante la prueba de degradación de 2,2 mmol/kg/min con el catalizador de citrato de Ti de alta pureza 3 en comparación con el catalizador de antimonio estándar con 2,3 mmol/kg/min y 3,6 mmol/kg/min con el catalizador estándar de citrato de Ti 2. Después de la reacción en fase fundida, se obtuvo la concentración más baja de grupo terminal COOH con el catalizador de citrato de Ti de alta pureza 3.

55

Los resultados del experimento en régimen discontinuo también mostraron una disminución inesperadamente alta de la generación de acetaldehído durante la prueba de degradación de 0,3 ppm/min con catalizador de citrato de Ti de alta pureza 3 en comparación con el catalizador de antimonio estándar con 1,9 ppm/min y 3,7 ppm/min con el catalizador estándar de citrato de Ti 2. Después de la reacción en fase fundida, la concentración más baja de acetaldehído se alcanzó con el catalizador de citrato de Ti de alta pureza 3 e, incluso después de la prueba de degradación, se obtuvieron solo aproximadamente 20 ppm, que es mucho menor que la conocida en el estado de la

60 técnica.

65

Los resultados del experimento en régimen discontinuo mostraron además resultados imprevistos en lo que respecta al impacto de la degradación térmica en los colores del polímero. El mejor color b^* se logró con el catalizador de antimonio estándar 1, pero, durante la prueba de degradación, el catalizador de citrato de Ti de alta pureza 3 mostró un aumento menor en el color b^* de 0,2 unidades/min que el catalizador de antimonio estándar, con un aumento de 0,3 unidades/min. El catalizador de citrato de Ti de alta pureza 3 tuvo un mejor desempeño que el catalizador estándar de citrato de Ti 2 durante la reacción en fase fundida en lo que respecta al color b^* logrado. Durante la prueba de degradación, el cambio en el color a^* fue equivalente para el catalizador de antimonio estándar y de citrato de Ti de alta pureza 3, con -0,1 unidades/min. Durante la prueba de degradación, la pérdida en el color L^* fue menor para el catalizador de antimonio estándar, con -0,1 unidades/min, que para el catalizador de citrato de Ti de alta pureza 3, con -0,3 unidades/min; sin embargo, el color L^* logrado con el catalizador de citrato de Ti de alta pureza 3 fue mejor después de la reacción en fase fundida así como después de la prueba de degradación. El catalizador de citrato de Ti de alta pureza 3 tuvo un desempeño mucho mejor durante la prueba de degradación que el catalizador estándar de citrato de Ti 1, que perdió 0,6 unidades/min de color L^* .

El experimento en una línea piloto en régimen continuo solo se llevó a cabo con un catalizador de antimonio estándar 1 y un catalizador de citrato de Ti de alta pureza 3. La línea piloto en régimen continuo se diseñó para imitar una línea comercial estándar para producir poliésteres a partir de ácidos dicarboxílicos y dioles, y los resultados son más similares a los resultados comerciales esperados que a los resultados experimentales de reactores con alimentación discontinua. La cantidad de catalizadores utilizados y los lugares de dosificación del catalizador y el compuesto de fósforo se eligieron para obtener mejores resultados en un primer intento, pero se pueden variar como se describió anteriormente. Las proporciones de materia prima y las condiciones del proceso se eligieron para la producción de poliéster de PET con determinado rendimiento y se pueden variar para otros rendimientos o para otros poliésteres.

Los resultados de la degradación de los experimentos en régimen continuo (ejemplo D y E) demostraron que, en las mismas condiciones de proceso y una alta viscosidad del fundido equivalente de aproximadamente 0,88 dl/g para el catalizador de antimonio estándar y 0,83 dl/g para el catalizador de citrato de Ti de alta pureza 3, el catalizador de citrato de Ti de alta pureza 3 mostró una pérdida IV ligeramente menor, un aumento significativamente menor de grupos terminales COOH y formación de AA, y una menor pérdida de L^* y un aumento menor de los valores de color b^* . Estos resultados confirman el comportamiento de menor degradación térmica del catalizador de citrato de Ti de alta pureza 3 de los experimentos en régimen discontinuo anteriores.

Después de un tratamiento térmico de 12 horas de los granulados de poliéster de PET fabricados mediante el proceso en régimen continuo con un perfil de temperatura de 120 °C a 180 °C con flujo de aire a presión atmosférica para reducir el contenido de acetaldehído por debajo de 1 ppm, los granulados se convirtieron mediante procesos de por reextrusión y por inyección en preformas, los precursores de un frasco. El proceso de reextrusión refunde los granulados con un perfil de temperatura de 270 °C a 300 °C en 4 minutos y el procedimiento de degradación simula ese proceso.

Los resultados de la diferencia antes del proceso de reextrusión y después del proceso de reextrusión muestran claramente que la preforma basada en el catalizador de citrato de Ti de alta pureza 3 muestra una menor degradación térmica relacionada con una menor pérdida de viscosidad, un menor incremento en los grupos terminales COOH y un menor aumento del contenido de AA en comparación con las preformas basadas en un catalizador de antimonio estándar 1. Además, el color de la preforma basada en el catalizador de titanio 3 era bueno, con valores de color b^* similares a los de la catálisis estándar con antimonio.

2.3. Experimentos con reactor de alimentación discontinua

50 Ejemplo A

El ejemplo A es el desempeño de referencia con el antimonio estándar en un reactor de alimentación discontinua. El antimonio estándar fue Youngsun® Antimony Glycolate, de Antraco. El contenido final de antimonio (Sb) se calculó con 270 ppm y el fósforo (P) se calculó con 20 ppm en el polímero terminado. La proporción de BHET con respecto al polímero final se calculó con 210/192.

Se realiza una reacción de policondensación del poliéster en un reactor de matraz de vidrio de 60 ml que está equipado adicionalmente con un agitador de vidrio, un tubo de vidrio lateral para tomar muestras, un matraz de vidrio de 50 ml conectado a la parte superior del matraz de vidrio de 60 ml para recoger el diol inactivo, una conexión para purgar nitrógeno y una conexión a vacío.

Se trituró 50 g de bis-2-hidroxietilentereftalato (BHET), el producto de esterificación de la reacción del ácido tereftálico del ácido dicarboxílico y el diol monoetilenglicol, a aproximadamente 3 mm de tamaño y se secó durante 12 horas a 120 °C. El BHET estaba libre de catalizadores y aditivos y tenía un grado de esterificación de aproximadamente un 91 %, un contenido de ácidos libres de aproximadamente 900 mmol/kg y una cantidad de PTA sin reaccionar de aproximadamente 200 mmol/kg. Los 50 g de BHET se introdujeron en el reactor de matraz de

vidrio de 60 ml. A continuación, se introdujeron en el reactor 0,485 ml de fosfato de trietilo en forma de solución al 1,00 % p/p en etilenglicol, conjuntamente con 5 g de monoetilenglicol para enjuagar completamente todas las materias primas en el reactor.

5 El reactor de matraz de vidrio de 60 ml se sumergió a continuación en un baño de sal y se abrió la purga de nitrógeno. El calentamiento del baño de sal se fijó a 265 °C y, después de 15 minutos de fusión, el agitador se fijó desde operación manual a agitación continua a 200 rpm. Después de 15 minutos adicionales, en total 30 minutos después del inicio del calentamiento, se añadieron 21,48 mg de polvo de triglicolato de antimonio puro y la presión se redujo durante 15 minutos desde la presión atmosférica hasta aproximadamente 10 mbar. Después de 15 minutos adicionales, en total 45 minutos después del inicio del calentamiento, se definió el tiempo cero para el siguiente muestreo cada hora. La presión se redujo durante los siguientes 15 minutos a aproximadamente 1 mbar. Después de 15 minutos adicionales, en total 60 minutos después del inicio del calentamiento, la temperatura del baño de sal se fijó de 265 °C a 283 °C. Una hora después del tiempo cero, o 1 hora y 45 minutos después del inicio del calentamiento, la primera muestra de aproximadamente 2 gramos se tomó del reactor con un cable, después de que el reactor se presurizara con nitrógeno a presión atmosférica y el agitador se fijara de 200 a 100 rpm. Después de tomar la muestra, la presión se fijó nuevamente a aproximadamente 1 mbar. Se llevó a cabo el mismo procedimiento para tomar una muestra después de dos y tres horas después del tiempo cero. La muestra después de tres horas se dividió y una parte se usó para el procedimiento de degradación.

20 Ejemplo B

El ejemplo B es el desempeño de referencia con el titanio estándar en un reactor de alimentación discontinua. El catalizador de Ti estándar fue VERTEC® TIPT, pureza de +97 % p/p, como citrato. El contenido final de titanio (Ti) se calculó para que fuera 9,6 ppm y el fósforo (P) se calculó con 20 ppm en el polímero terminado. La proporción de BHET con respecto al polímero final se calculó con 210/192.

Se realiza una reacción de policondensación del poliéster en un reactor de matraz de vidrio de 60 ml que está equipado adicionalmente con un agitador de vidrio, un tubo de vidrio lateral para tomar muestras, un matraz de vidrio de 50 ml conectado a la parte superior del matraz de vidrio de 60 ml para recoger el diol inactivo, una conexión para purgar nitrógeno y una conexión a vacío.

Se trituró 50 g de bis-2-hidroxiethyltereftalato (BHET), el producto de esterificación de la reacción del ácido tereftálico del ácido dicarboxílico y el diol monoetilenglicol, a aproximadamente 3 mm de tamaño y se secó durante 12 horas a 120 °C. El BHET estaba libre de catalizadores y aditivos y tenía un grado de esterificación de aproximadamente un 91 %, un contenido de ácidos libres de aproximadamente 900 mmol/kg y una cantidad de PTA sin reaccionar de aproximadamente 200 mmol/kg. Los 50 g de BHET se introdujeron en el reactor de matraz de vidrio de 60 ml. A continuación, se introdujeron en el reactor 0,485 ml de fosfato de trietilo en forma de solución al 1,00 % p/p en etilenglicol, conjuntamente con 5 g de monoetilenglicol para enjuagar completamente todas las materias primas en el reactor.

El reactor de matraz de vidrio de 60 ml se sumergió a continuación en un baño de sal y se abrió la purga de nitrógeno. El calentamiento del baño de sal se fijó a 265 °C y, después de 15 minutos de fusión, el agitador se fijó desde operación manual a agitación a 200 rpm. Después de 15 minutos adicionales, en total 30 minutos después del inicio del calentamiento, se añadieron 0,800 ml de Ti al 1 % p/p de Ti que contenía catalizador estándar de citrato de Ti 1 y la presión se redujo durante los siguientes 15 minutos desde la presión atmosférica hasta aproximadamente 10 mbar. Después de 15 minutos adicionales, en total 45 minutos después del inicio del calentamiento, se definió el tiempo cero para el siguiente muestreo cada hora. La presión se redujo durante los siguientes 15 minutos a aproximadamente 1 mbar. Después de 15 minutos adicionales, en total 60 minutos después del inicio del calentamiento, la temperatura del baño de sal se fijó de 265 °C a 283 °C. Una hora después del tiempo cero, o 1 hora y 45 minutos después del inicio del calentamiento, la primera muestra de aproximadamente 2 gramos se tomó del reactor con un cable, después de que el reactor se presurizara con nitrógeno a presión atmosférica y el agitador se fijara de 200 a 100 rpm. Después de tomar la muestra, la presión se fijó nuevamente a aproximadamente 1 mbar. Se siguió el mismo procedimiento para tomar una muestra después de dos y tres horas después del tiempo cero. La muestra después de tres horas se dividió y una parte se usó para el procedimiento de degradación.

55 Ejemplo C

El ejemplo C es el desempeño del catalizador de citrato de titanio de alta pureza 3 en un reactor de alimentación discontinua. El catalizador de titanio de alta pureza fue IG Ultra-Pure TIPT, pureza de +99,8 % p/p, como citrato de Catalytic Technologies Ltd. El contenido final de titanio (Ti) se calculó con 9,6 ppm y el fósforo (P) se calculó con 20 ppm en el polímero terminado. La proporción de BHET con respecto al polímero final se calculó con 210/192.

Se realiza una reacción de policondensación del poliéster en un reactor de matraz de vidrio de 60 ml que está equipado adicionalmente con un agitador de vidrio, un tubo de vidrio lateral para tomar muestras, un matraz de vidrio de 50 ml conectado a la parte superior del matraz de vidrio de 60 ml para recoger el diol inactivo, una conexión para purgar nitrógeno y una conexión a vacío.

5 Se trituró 50 g de bis-2-hidroxietilentereftalato (BHET), el producto de esterificación de la reacción del ácido tereftálico del ácido dicarboxílico y el diol monoetilenglicol, a aproximadamente 3 mm de tamaño y se secó durante 12 horas a 120 °C . El BHET estaba libre de catalizadores y aditivos y tenía un grado de esterificación de aproximadamente un 91 %, un contenido de ácidos libres de aproximadamente 900 mmol/kg y una cantidad de PTA sin reaccionar de aproximadamente 200 mmol/kg. Los 50 g de BHET se introdujeron en el reactor de matraz de vidrio de 60 ml. A continuación, se introdujeron en el reactor 0,485 ml de fosfato de trietilo en forma de solución al 1,00 % p/p en etilenglicol, conjuntamente con 5 g de monoetilenglicol para enjuagar completamente todas las materias primas en el reactor.

10 El reactor de matraz de vidrio de 60 ml se sumergió a continuación en un baño de sal y se abrió la purga de nitrógeno. El calentamiento del baño de sal se fijó a 265 °C y, después de 15 minutos de fusión, el agitador se fijó desde operación manual a agitación a 200 rpm. Después de 15 minutos adicionales, en total 30 minutos después del inicio del calentamiento, se añadieron 0,800 ml de Ti al 1 % p/p de Ti que contenía catalizador de citrato de Ti de alta pureza 3 y la presión se redujo durante los siguientes 15 minutos desde la presión atmosférica hasta aproximadamente 10 mbar. Después de 15 minutos adicionales, en total 45 minutos después del inicio del calentamiento, se definió el tiempo cero para el siguiente muestreo cada hora. La presión se redujo durante los siguientes 15 minutos a aproximadamente 1 mbar. Después de 15 minutos adicionales, en total 60 minutos después del inicio del calentamiento, la temperatura del baño de sal se fijó de 265 °C a 283 °C. Una hora después del tiempo cero, o 1 hora y 45 minutos después del inicio del calentamiento, la primera muestra de aproximadamente 2 gramos se tomó del reactor con un cable, después de que el reactor se presurizara con nitrógeno a presión atmosférica y el agitador se fijara de 200 a 100 rpm. Después de tomar la muestra, la presión se fijó nuevamente a aproximadamente 1 mbar. Se llevó a cabo el mismo procedimiento para tomar una muestra después de dos y tres horas después del tiempo cero. La muestra después de tres horas se dividió y una parte se usó para el procedimiento de degradación.

25

ES 2 704 648 T3

		Ejemplo A Antimonio estándar 270 ppm Sb, 20 ppm P	Ejemplo B Titanio estándar 9,6 ppm estándar Ti, 20 ppm P	Ejemplo C Titanio purificado 9,6 ppm pur. Ti, 20 ppm P	
IV BHET	dl/g	~0,05	~0,05	~0,05	IV = viscosidad intrínseca
IV 1 h	dl/g	0,586	0,486	0,574	1 h = muestreo después de una hora
2 h	dl/g	0,752	0,729	0,711	2 h = muestreo después de dos horas
3 h	dl/g	0,776	0,710	0,776	3 h = muestreo después de tres horas
IV 3 h+	dl/g	0,485	0,580	0,581	3 h+ = procedimiento de degradación
delta IV	dl/g/min	-0,0291	-0,0130	-0,0195	delta IV = (IV 3 h+ - IV 3 h)/10
L* BHET	CIE-LAB	96,6	96,6	96,6	L* = color L*
L* 1 h	CIE-LAB	86,1	91,3	89,5	1 h = muestreo después de una hora
L* 2 h	CIE-LAB	84,3	88,6	88,2	2 h = muestreo después de dos horas
L* 3 h	CIE-LAB	86,4	87,1	88,9	3 h = muestreo después de tres horas
L* 3 h+	CIE-LAB	85,8	80,7	86,3	3 h+ = procedimiento de degradación
delta L*	unidades/min	-0,1	-0,6	-0,3	delta L* = (L* 3 h+ - L* 3 h)/10
a* BHET	CIE-LAB	-0,3	0,3	-0,3	a* = color a*
a* 1 h	CIE-LAB	-0,7	-1,6	-1,4	1 h - muestreo después de una hora
a* 2 h	CIE-LAB	-0,8	-2,2	-1,5	2 h - muestreo después de dos horas.
a* 3 h	CIE-LAB	-1,2	-1,6	-1,9	3 h = muestreo después de tres horas
a* 3 h+	CIE-LAB	-2,6	-0,2	-2,9	3 h+ - procedimiento de degradación
delta a*	unidades/min	-0,1	0,1	-0,1	delta a* = (a* 3 h+ - a* 3 h)/10
b* BHET	Minolta	1,4	1,4	1,4	b* = color b*
b* 1 h	Minolta	3,8	4,8	6,0	1 h - muestreo después de una hora
b* 2 h	Minolta	4,8	7,5	7,6	2 h = muestreo después de dos horas
b* 3 h	Minolta	7,2	17,0	11,2	3 h = muestreo después de tres horas
b* 3 h+	Minolta	10,3	18,7	13,0	3 h+ = procedimiento de degradación
delta b*	unidades/min	0,3	0,2	0,2	delta b* = (b* 3 h+ - b* 3 h)/10
3 h	ppm	25,4	18,9	16,8	3 h = muestreo después de tres horas
AA 3 h+	ppm	44,6	55,8	19,5	3 h+ = procedimiento de degradación
delta AA	ppm/min	1,9	3,7	0,3	delta AA = (AA 3 h+ - AA 3 h)/10
COOH 3 h	mmol/kg	55	63	38	3 h = muestreo después de tres horas
COOH 3 h+	mmol/kg	78	99	60	3 h+ = procedimiento de degradación
delta COOH	mmol/kg/min	2,3	3,6	2,2	delta COOH = (COOH 3 h+ - COOH 3 h)/10

2.4. Experimentos con proceso en régimen continuo

5 Ejemplo D

El ejemplo D es el desempeño del catalizador de antimonio estándar en un proceso en régimen continuo del estado de la técnica El antimonio estándar fue Youngsun® Antimony Glycolate, de Antraco. En una línea piloto de poliéster en régimen continuo se esterificaron en primer lugar un ácido dicarboxílico principal, un segundo ácido dicarboxílico y un diol; a continuación, se prepolicondensaron y finalmente se policondensaron en un poliéster de alta viscosidad, denominado polímero final de la fase fundida.

El ácido tereftálico purificado (PTA), el ácido isoftálico purificado (PIA) y el monoetilenglicol (EG) se prepararon en régimen discontinuo en un recipiente de preparación agitado como una mezcla de pasta y se alimentaron en régimen discontinuo en un recipiente de alimentación de pasta agitado. Se preparó un lote de pasta a partir de 500 kg de PTA, 11,9 kg de PIA, 363 kg de EG y 126 g de fosfato de trietilo (TEP). Para 50 kg/h de poliéster de PET se calculó un flujo másico de 73,5 kg/h de la pasta. A 73,5 kg/h de flujo másico de pasta, los 126 g de TEP por lote de pasta se calcularon para dar como resultado 10 ppm de fósforo elemental (P) con referencia al polímero de la fase fundida. Los 11,9 kg de PIA por lote de pasta se calcularon a un 2,0 % p/p con referencia al polímero de la fase fundida.

Desde el recipiente de alimentación de pasta se alimentó continuamente un flujo másico de pasta de 73,5 kg/h en un recipiente de esterificación. El recipiente de esterificación tenía un intercambiador de calor externo, conectado al recipiente de esterificación por medio de un circuito de circulación. El intercambiador de calor se hizo funcionar con un medio de transferencia de calor (HTM) a aproximadamente 296 °C para garantizar una temperatura constante del producto de esterificación de aproximadamente 274 °C. El agua de reacción y el exceso de etilenglicol se liberaron a 260 kPa a través de un tubo de vapor en una columna de destilación. En esta reacción de esterificación, se formó principalmente bis-2-hidroxi-etilenglicol (BHET), también llamado monómero u oligómero, mediante autocatálisis y tuvo un grado de esterificación de un 92-94 %, un contenido de ácidos libres de 550-720 mmol/kg y una cantidad de PTA sin reaccionar de 0-100 mmol/kg.

Se mantuvo un nivel constante de aproximadamente un 72 % en el recipiente de esterificación, que se relaciona con un tiempo de retención de aproximadamente 108 minutos, mediante una alimentación del producto en régimen continuo desde el recipiente de esterificación hasta una cascada de cuatro recipientes de reacción para finalizar la reacción de esterificación y comenzar la reacción de policondensación. Los cuatro recipientes se calentaron con un medio de transferencia de calor a aproximadamente 284 °C para garantizar una temperatura constante del producto de aproximadamente 276 °C. El agua de reacción y el exceso de etilenglicol se liberaron a 70 kPa a través de un tubo de vapor en un condensador. El catalizador estándar de triglicolato de antimonio 1 se alimentó en el primer recipiente como una solución al 2,0 % p/p en etilenglicol con un flujo de 1,20 kg/h para 50 kg/h de polímero de poliéster final. El contenido de antimonio en el polímero de poliéster final se calculó como 250 ppm. Los tres primeros recipientes tuvieron un desbordamiento al siguiente recipiente y el cuarto recipiente se controló a un nivel constante de aproximadamente un 30 %, lo que se relacionó en total con un tiempo de retención de aproximadamente 62 minutos. Después de estos cuatro recipientes, el producto tenía un grado de esterificación de un 98,5-99,5 % y un contenido de ácidos libres de 100-160 mmol/kg. Se alimentó trietilfosfato (TEP) en el flujo continuo del producto desde el cuarto recipiente al 20 % p/p en etilenglicol a 13,5 ml/h. Conjuntamente con el TEP en la alimentación de la pasta, el contenido total de fósforo en el polímero de poliéster final se calculó en 20 ppm.

El flujo de producto del cuarto recipiente se alimentó a un reactor de prepolicondensación, diseñado en forma de tuberías verticales que forman una fina película de caída de producto con alta superficie de reacción y seguido por un recipiente colector. El reactor se calentó con un medio de transferencia de calor a aproximadamente 286 °C para garantizar una temperatura constante del producto de aproximadamente 282 °C. El exceso de etilenglicol se liberó a 1,5 kPa a través de un tubo de vapor en un condensador. El nivel del recipiente colector se mantuvo constante a aproximadamente un 48 %, lo que se relacionó en total con un tiempo de retención de aproximadamente 30 minutos para la reacción de prepolicondensación y dio como resultado un producto con 40-60 mmol/kg de grupos terminales COOH y una IV de 0,27-0,29 dl/g.

El producto de la reacción de prepolicondensación se alimentó en régimen continuo en un reactor de policondensación. Este reactor era un reactor horizontal con un agitador de discos giratorios a una velocidad de 1,6 rpm y escobillas giratorias a una velocidad de 0,9 rpm. El reactor se controló a un nivel de entrada de aproximadamente un 14 % y una medición de peso que indicaba un tiempo de retención de aproximadamente 94 minutos. El reactor se calentó con un medio de transferencia de calor a aproximadamente 295 °C para garantizar una temperatura de entrada del producto de aproximadamente 284 °C y una temperatura de salida del producto de aproximadamente 285 °C. El exceso de etilenglicol se liberó a 0,079 kPa a través de un tubo de vapor en un condensador. El producto del reactor de policondensación se descargó a través de una bomba de engranajes a una velocidad constante para 50 kg/h de polímero de poliéster final en un granulador submarino del estado de la técnica. Los granulados cortados se separaron del agua por medio de una secadora centrífuga y se transfirieron directamente a aproximadamente 120 °C-140 °C a un silo. Las muestras de granulado amorfo se obtuvieron directamente después de la secadora centrífuga.

Las propiedades del polímero de poliéster final fueron las siguientes:

	IV	COOH	AA	Color CIE-LAB		
	dl/g	mmol/kg	ppm	L*	a*	b*
Antes del procedimiento de degradación	0,88	23,6	26,8	90,0	-1,1	4,0
Después del procedimiento de degradación	0,70	50,7	54,9	79,9	-1,9	7,9

Ejemplo E

El ejemplo E es el desempeño del catalizador de citrato de titanio de alta pureza 3 en un proceso en régimen continuo del estado de la técnica. En una línea piloto de poliéster en régimen continuo se esterificaron en primer lugar un ácido dicarboxílico principal, un segundo ácido dicarboxílico y un diol; a continuación, se prepolicondensaron y finalmente se policondensaron en un poliéster de alta viscosidad, llamado polímero final de la fase fundida.

El ácido tereftálico purificado (PTA), el ácido isoftálico purificado (PIA) y el monoetilenglicol (EG) se prepararon en régimen discontinuo en un recipiente de preparación agitado como una mezcla de pasta y se alimentaron en régimen discontinuo en un recipiente de alimentación de pasta agitado. Se preparó un lote de pasta a partir de 500 kg de PTA, 11,9 kg de PIA, 363 kg de EG y 126 g de fosfato de trietilo (TEP). Para 50 kg/h de poliéster de PET se calculó un flujo másico de 73,5 kg/h de la pasta. A 73,5 kg/h de flujo másico de pasta, los 126 g de TEP por lote de pasta se calcularon para dar como resultado 10 ppm de fósforo elemental (P) con referencia al polímero de la fase fundida. Los 11,9 kg de PIA por lote de pasta se calcularon a un 2,0 % p/p con referencia al polímero de la fase fundida.

Desde el recipiente de alimentación de pasta se alimentó continuamente un flujo másico de pasta de 73,5 kg/h en un recipiente de esterificación. El recipiente de esterificación tenía un intercambiador de calor externo, conectado al recipiente de esterificación por medio de un circuito de circulación. El intercambiador de calor se hizo funcionar con un medio de transferencia de calor (HTM) a aproximadamente 296 °C para garantizar una temperatura constante del producto de esterificación de aproximadamente 274 °C. El agua de reacción y el exceso de etilenglicol se liberaron a 260 kPa a través de un tubo de vapor en una columna de destilación. En esta reacción de esterificación, se formó principalmente bis-2-hidroxi-etilenglicol (BHET), también llamado monómero u oligómero, mediante autocatálisis y tuvo un grado de esterificación de aproximadamente un 92-94 %, un contenido de ácidos libres de 550-720 mmol/kg y una cantidad de PTA sin reaccionar de 0-100 mmol/kg.

Se mantuvo un nivel constante de aproximadamente un 72 % en el recipiente de esterificación, que se relaciona con un tiempo de retención de aproximadamente 108 minutos, mediante una alimentación del producto en régimen continuo desde el recipiente de esterificación hasta una cascada de cuatro recipientes de reacción para finalizar la reacción de esterificación y comenzar la reacción de policondensación. Los cuatro recipientes se calentaron con un medio de transferencia de calor a aproximadamente 284 °C para garantizar una temperatura constante del producto de aproximadamente 276 °C. El agua de reacción y el exceso de etilenglicol se liberaron a 70 kPa a través de un tubo de vapor en un condensador. El catalizador de citrato de titanio de alta pureza 3 se alimentó en el primer recipiente como una solución al 0,83 % p/p en etilenglicol con un flujo de 1,10 kg/h para 50 kg/h de polímero de poliéster final. El contenido de titanio en el polímero de poliéster final se calculó a 9 ppm. Los tres primeros recipientes tuvieron un desbordamiento al siguiente recipiente y el cuarto recipiente se controló a un nivel constante de aproximadamente un 30 %, lo que se relacionó en total con un tiempo de retención de aproximadamente 62 minutos. Después de estos cuatro recipientes, el producto tenía un grado de esterificación de aproximadamente un 98,5-99,5 % y un contenido de ácidos libres de 100-160 mmol/kg. Se alimentó trietilfosfato (TEP) en el flujo continuo del producto desde el cuarto recipiente al 20 % p/p en etilenglicol a 13,5 ml/h. Conjuntamente con el TEP en la alimentación de la pasta, el contenido total de fósforo en el polímero de poliéster final se calculó en 20 ppm.

El flujo de producto del cuarto recipiente se alimentó a un reactor de prepolicondensación, diseñado en forma de tuberías verticales que forman una fina película de caída de producto con alta superficie de reacción y seguido por un recipiente colector. El reactor se calentó con un medio de transferencia de calor a aproximadamente 286 °C para garantizar una temperatura constante del producto de aproximadamente 282 °C. El exceso de etilenglicol se liberó a 1,5 kPa a través de un tubo de vapor en un condensador. El nivel del recipiente colector se mantuvo constante a aproximadamente un 48 %, lo que se relacionó en total con un tiempo de retención de aproximadamente 30 minutos para la reacción de prepolicondensación y dio como resultado un producto con 40-60 mmol/kg de grupos terminales COOH y una IV de 0,27-0,29 dl/g.

El producto de la reacción de prepolicondensación se alimentó en régimen continuo en un reactor de policondensación. Este reactor era un reactor horizontal con un agitador de discos giratorios a una velocidad de 1,6 rpm y escobillas giratorias a una velocidad de 0,9 rpm. El reactor se controló a un nivel de entrada de aproximadamente un 13% y una medición de peso que indicaba un tiempo de retención de aproximadamente 83 minutos. El reactor se calentó con un medio de transferencia de calor a aproximadamente 295 °C para garantizar una temperatura de entrada del producto de aproximadamente 284 °C y una temperatura de salida del producto de aproximadamente 285 °C. El exceso de etilenglicol se liberó a 0,048 kPa a través de un tubo de vapor en un condensador. El producto del reactor de policondensación se descargó a través de una bomba de engranajes a una velocidad constante para 50 kg/h de polímero de poliéster final en un granulador submarino del estado de la técnica. Los granulados cortados se separaron del agua por medio de una secadora centrífuga y se transfirieron directamente a aproximadamente 120 °C-140 °C a un silo. Las muestras de granulado amorfo se obtuvieron directamente después de la secadora centrífuga.

Las propiedades del polímero de poliéster final fueron las siguientes:

	IV	COOH	AA	Color CIE-LAB		
	dl/g	mmol/kg	ppm	L*	a*	b*
Antes del procedimiento de degradación	0,83	27,8	27,3	88,2	-1,7	3,8
Después del procedimiento de degradación	0,66	42,8	34,8	81,8	-2,5	6,9

Comparación del ejemplo D y E

5

			delta IV	delta COOH	delta AA	Color CIE-LAB		
			dl/g/min	mmol/kg/min	ppm/min	delta L*/min	delta a*/min	delta b*/min
Catalizador estándar	de	Sb	-0,018	2,7	2,8	-1,0	-0,1	0,4
Catalizador purificado	de	Ti	-0,017	1,5	0,8	-0,6	-0,1	0,3

Delta IV = (IV después del procedimiento de degradación – IV antes del procedimiento de degradación)/10 min

10

Delta COOH = (COOH después del procedimiento de degradación – COOH antes del procedimiento de degradación)/10 min

Delta AA = (AA después del procedimiento de degradación – AA antes del procedimiento de degradación)/10 min

15

Delta L* = (L* después del procedimiento de degradación – L* antes del procedimiento de degradación)/10 min

20

Delta a* = (a* después del procedimiento de degradación – a* antes del procedimiento de degradación)/10 min

Delta b* = (b* después del procedimiento de degradación – b* antes del procedimiento de degradación)/10 min

25 **Ejemplo F**

El granulado del ejemplo D (el granulado del proceso en régimen continuo con el catalizador de antimonio estándar) se tomó directamente de la secadora centrífuga de la granulación bajo el agua a una temperatura de aproximadamente 120 °C-140 °C y se alimentó en un silo de acondicionamiento para eliminar la mayor parte del acetaldehído. El proceso de acondicionamiento en el silo de acondicionamiento se llevó a cabo durante 12 horas a presión atmosférica con un perfil de temperatura de 120 °C en la entrada del silo a 180 °C en la salida del silo, antes de que el granulado se enfriara en un intercambiador de calor a aproximadamente 50 °C. El aumento de temperatura se realizó mediante la energía térmica latente durante la cristalización y el calentamiento de la camisa del silo de 180 °C. Para evitar una atmósfera explosiva de acetaldehído volátil y etilenglicol, se introdujo una pequeña cantidad de aire (20 kg/h a 30 °C, con un punto de condensación de aproximadamente -50 °C) en la parte inferior del silo. A continuación, se tomó el granulado del silo para hacer una preforma, un precursor de un frasco final, utilizando un proceso de reextrusión.

40 El proceso de preforma se realizó con una extrusora Netstal S-1000-460/-60 con un tornillo de 45 mm de diámetro, un perfil de temperatura de fusión de los granulosos de 270 °C en la entrada a 290 °C antes del cabeza del troquel y 300 °C en el cabezal del troquel. El tiempo de retención total en la extrusora fue de 4 minutos. Las preformas tenían un peso de 39,1 g y los resultados son los siguientes:

	IV	COOH	AA	Color CIE-LAB		
	dl/g	mmol/kg	ppm	L*	a*	b*
Después del silo de acondicionamiento	0,91	24	0,7	85,0	-1,8	3,6
Después de la reextrusión, preforma	0,86	32	4,5	81,5	-1,9	4,7
Delta debido a la degradación	-0,05	8	3,8			

45

Los valores de color se tienen que considerar cuidadosamente desde antes y después de la reextrusión porque, después del silo de acondicionamiento, los granulosos se cristalizaron y los valores de color de las preformas se midieron después de triturar las preformas amorfas, por lo que no se calcula el delta.

Ejemplo G

5 El granulado del ejemplo E (el granulado del proceso en régimen continuo con el catalizador de citrato de titanio de alta pureza 3) se tomó directamente de la secadora centrífuga de la granulación bajo el agua a una temperatura de aproximadamente 120°C y se alimentó en un silo de acondicionamiento para eliminar la mayor parte del acetaldehído. El proceso de acondicionamiento en el silo de acondicionamiento se llevó a cabo durante 12 horas a presión atmosférica con un perfil de temperatura de 120 °C-140°C en la entrada del silo a 180 °C en la salida del silo, antes de que el granulado se enfriara en un intercambiador de calor a aproximadamente 50 °C. El aumento de temperatura se realizó mediante la energía térmica latente durante la cristalización y el calentamiento de la camisa del silo a 180 °C. Para evitar una atmósfera explosiva de acetaldehído volátil y etilenglicol, se introdujo una pequeña cantidad de aire (20 kg/h a 30 °C, con un punto de condensación de aproximadamente -50 °C) en la parte inferior del silo. A continuación, se tomó el granulado del silo para hacer una preforma, un precursor de un frasco final, utilizando un proceso de reextrusión.

15 El proceso de preforma se realizó con una extrusora Netstal S-1000-460/-60 con un tornillo de 45 mm de diámetro, un perfil de temperatura de fusión de los granulados de 270 °C en la entrada a 290 °C antes del cabeza del troquel y 300 °C en el cabezal del troquel. El tiempo de retención total en la extrusora fue de 4 minutos. Las preformas tenían un peso de 39,1 g y los resultados son los siguientes:

	IV	COOH	AA	Color CIE-LAB		
	dl/g	mmol/kg	ppm	L*	a*	b*
Después del silo de acondicionamiento	0,85	28	0,5	80,0	-2,6	1,5
Después de la reextrusión, preforma	0,82	31	3,1	80,7	-1,8	2,6
Delta debido a la degradación	-0,03	3	2,6			

20 Los valores de color se tienen que considerar cuidadosamente desde antes y después de la reextrusión porque, después del silo de acondicionamiento, los granulados se cristalizaron y los valores de color de las preformas se midieron a partir de las preformas amorfas, por lo que no se calcula el delta.

25 Comparación del ejemplo F y G

	Delta IV	Delta COOH	Delta AA	Color CIE-LAB		
	dl/g	mmol/kg	ppm	L*	a*	b*
Preforma con catalizador de antimonio estándar	-0,05	8	3,8	81,5	-1,9	4,7
Preforma con catalizador de citrato de titanio de alta pureza 3	-0,03	3	2,6	80,7	-1,8	2,6

30 $\Delta IV = (IV \text{ antes de la reextrusión} - IV \text{ después de la reextrusión})$

$\Delta COOH = (COOH \text{ antes de la reextrusión} - COOH \text{ después de la reextrusión})$

35 $\Delta AA = (AA \text{ antes de la reextrusión} - AA \text{ después de la reextrusión})$

Los valores de color se pueden comparar ya que los colores de ambas preformas se midieron como preformas amorfas.

40 2.5 Procedimientos de examen**2.5.1. Procedimiento de degradación térmica**

45 Para simular la degradación térmica durante la reextrusión, se utilizó el siguiente procedimiento. Se trituran aproximadamente 10 g de poliéster sólido hasta convertirlos en polvo en una trituradora a temperatura ambiente hasta que se alcanza un tamaño de partícula promedio inferior a 1 mm. A continuación, este polvo se introduce en un horno durante 16 horas a 140 °C \pm 3 °C para garantizar un contenido de agua por debajo de 30 ppm de H₂O en el poliéster para evitar la degradación por hidrólisis a las temperaturas más altas utilizadas más adelante. Después de

secar el polvo de poliéster a 140 °C, se transfiere inmediatamente a un tubo de ensayo. A continuación, el tubo de ensayo se cubre continuamente con gas nitrógeno inerte y se sumerge inmediatamente en un baño de sal de 290 °C ± 1 °C durante 10 minutos mientras se balancea ligeramente el tubo de ensayo pero sin agitación adicional. Después de exactamente 10 minutos, el tubo de ensayo se coloca con un ligero balanceo en nieve carbónica para un enfriamiento rápido. A continuación, se toma el poliéster sólido final para su posterior análisis.

2.5.2. Determinación de la viscosidad relativa de la solución (IV).

La determinación de la viscosidad de la solución de las muestras de poliéster es un procedimiento estándar en el control de calidad de la producción y el procesamiento de PET. La viscosidad intrínseca calculada se correlaciona con el grado de policondensación y el peso molecular. El principio es disolver una muestra en una solución, en este caso una mezcla de fenol y 1,2-diclorobenceno, y el tiempo de escurrimiento de la solución en un viscosímetro capilar se determina a determinada temperatura, en este caso 25 °C.

Se pesan 200 mg ± 0,2 mg de la muestra, que tiene un contenido de agua por debajo de un 0,5 % en peso, en un matraz Erlenmeyer de cuello estrecho de 50 ml. Añadir una barra de agitación magnética y 40,0 ml de la mezcla de disolvente de fenol/1,2-diclorobenceno (1:1 en peso) con una pipeta volumétrica y cerrar el matraz con un tapón sin apretar. Colocar el matraz en el bloque de aluminio precalentado del agitador magnético y disolver la muestra con agitación a 130 °C durante 30 minutos hasta que todo el PET se haya disuelto. Enfriar la muestra a temperatura ambiente y filtrar la solución a través de un filtro de embudo de vidrio en el capilar Ubbelohde.

Colocar el capilar en el baño de agua termostático (25,0 °C ± 0,1 °C) y dejarlo reposar durante 15 minutos antes de comenzar la medición. Determinar el tiempo de escurrimiento que necesita la solución para fluir desde la marca de medición superior a la inferior. Repetir la medición hasta que cinco lecturas de tiempo consecutivas difieran en menos de 0,2 s. De la misma manera, el tiempo de escurrimiento de la mezcla de disolventes puros de fenol/1,2-diclorobenceno (1:1 en peso) t_0 se tiene que determinar para cada viscosímetro una vez a la semana o después de usar una nueva mezcla de disolventes.

Típicamente, se debe considerar un tiempo de corrección para los valores promedio obtenidos de los tiempos de escurrimiento de la mezcla de disolventes puros (t_0) así como de la solución problema (t). El tiempo de corrección Δt (corrección de Hagenbach-Couett) elimina la influencia de la gravedad en la determinación de la viscosidad. Los valores del tiempo de corrección t se leen en las instrucciones de funcionamiento del viscosímetro.

La viscosidad relativa η_{rel} de la muestra se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$\eta_{rel} = \frac{t - \Delta t}{t_0 - \Delta t_0}$$

t: tiempo de escurrimiento de la muestra [s]

Δt : Tiempo de corrección de Hagenbach para la muestra [s].

t_0 : tiempo de escurrimiento de la mezcla de disolventes puros [s]

Δt_0 : Tiempo de corrección de Hagenbach para la mezcla de disolventes puros [s]

El resultado se expresa en tres cifras significativas. El número de la viscosidad intrínseca (IV) se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$IV = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4 * KH * \eta_{spec}}}{2 * KH * c} \quad [\text{dl/g}]$$

KH:

Constante de HUGGINS; para PET de acuerdo con este procedimiento KH = 0,33

η_{spec} :

número de viscosidad específica $\eta_{spec} = \eta_{rel} - 1$

c:

concentración de la muestra de PET; c = E/400 [g/dl]

E:

Masa de la muestra pesada en [mg]

2.5.3 Determinación del contenido del grupo terminal carboxílico (COOH)

La determinación del contenido del grupo terminal carboxílico (CEG) es un procedimiento estándar en el control de calidad de la producción y el procesamiento de poliésteres. El contenido de grupos terminales carboxílicos influye en

la estabilidad térmica del poliéster. La muestra se disuelve en fenol/cloroformo (1:1) a 80 °C y se titula con una solución 0,1 N de hidróxido de potasio en alcohol bencílico frente a azul de tetrabromofenol como indicador.

Determinación del factor de la solución de KOH bencílico 0,1 N:

5 Pesar en un matraz Erlenmeyer de 250 ml 100-120 mg (exactitud $\pm 0,1$ mg) de ácido benzoico (Z) y añadir 50 ml de etanol. Después de la adición de unas pocas gotas de solución de fenoltaleína etanólica al 1,0 %, titular la mezcla con solución de KOH bencílico 0,1 N hasta la aparición de un color rosa permanente (E). Analizar un blanco con 50 ml de etanol (D). Realizar al menos una doble determinación para la solución de ácido benzoico y el blanco.

10 El factor f de la solución de KOH bencílico 0,1 N se calcula de acuerdo con:

$$f = \frac{10 * Z}{(E - D) * 122,1}$$

Z: masa de ácido benzoico pesada en [mg]

E: volumen de la solución de KOH bencílico 0,1 N requerida para la titulación del ácido benzoico [ml]

15 D: Volumen de solución de KOH bencílico 0,1 N requerida para la titulación del blanco [ml]

10: Consumo teórico de KOH 0,1 N [ml/mmol] para 122,1 mg de ácido benzoico

122,1: Peso molecular del ácido benzoico [g/mol]

Determinación del contenido del grupo terminal carboxílico:

20 Pesar 3-4 g de virutas (W, exactitud ± 1 mg) en un matraz Erlenmeyer de 100 ml, añadir 50 ml de la mezcla de fenol/cloroformo, algunos reguladores de ebullición y someter a reflujo durante aproximadamente 1 h hasta obtener una solución transparente. Para proteger la muestra y el blanco frente al CO₂ atmosférico, el condensador de reflujo debe estar equipado con un tubo de cal sodada. Después de enfriar a temperatura ambiente, añadir con agitación 25 0,5 ml de solución de azul de tetrabromofenol al 0,1 %. La solución de color amarillo obtenida se valora a continuación con una solución de KOH bencílico 0,1 N a un color azul distinto (el color cambia de amarillo a azul pasando por el verde). Tener en cuenta la cantidad de solución de KOH bencílico 0,1 N consumida (A) y determinar un valor del blanco preparado en condiciones idénticas sin la muestra (B). Para una mejor comparación 30 de una muestra llenada/apelmazada con el blanco, añadir una pequeña cantidad de TiO₂ al blanco. La muestra se debe titular hasta que el color de la muestra sea idéntico al del blanco.

Realizar al menos dobles determinaciones de muestra y blanco.

35 El contenido de grupos terminales carboxílicos (COOH o CEG) de una muestra de poliéster se calcula de acuerdo con:

$$COOH = \frac{(A - B) * f * 100}{W} \text{ [mmol/kg]}$$

40 A: Volumen de solución de KOH bencílico 0,1 N requerida para la muestra [ml]

B: Volumen de solución de KOH bencílico 0,1 N requerida para el blanco [ml]

f: Factor de la solución de KOH bencílico

W: masa de la muestra pesada en [g]

45 Se informa del valor promedio de las determinaciones de la muestra.

2.5.4. Determinación del contenido de acetaldehído (AA) en virutas de poliéster o muestras de preformas.

50 El contenido de AA es de especial interés en la producción de frascos de PET. Se desorbió AA de una muestra de poliéster triturada durante el calentamiento en un vial sellado a 150 °C durante 60 min. La fase gaseosa formada sobre la muestra (espacio de cabeza) se analiza por cromatografía de gases (GC). Para la calibración del contenido de AA en PET se utilizan estándares externos.

55 *Equipo usado:* Cromatógrafo de gases (GC) equipado con detector de ionización de llama (FID) y programa informático de evaluación, y como columna: FS-CW-20M-CB-0.25 (25 m x 0,32 mm) o J & W Scientific GS-Q 115-3432 (30 m x 0,53 mm).

60 *Condiciones de GC:* gas portador N₂ a 60 kPa, inyector 250 °C, relación de división de flujo 10:1, detector FID a 280 °C, aire a 450 ml/min, H₂ a 45 ml/min, programa 90 °C (isotérmico), tiempo de análisis: 8 min

Condiciones del espacio de cabeza: temperatura del horno 150 °C, temperatura de la aguja 160 °C, temperatura de la línea de transferencia 170 °C, inyecciones por vial 1, tiempo de termostatación 60 min, presión del gas portador

90 kPa, presión del vial 90 kPa, tiempo de presurización 0,2 min, tiempo de inyección 0,1 min, tiempo de extracción 0 min, duración de un ciclo de GC 30 min.

5 *Calibración:* Preparar en un matraz volumétrico de 100 ml una solución madre de aprox. 1 g de AA (exactitud ± 1 mg) en alcohol bencílico o isopropanol (disolvente). Tener cuidado de que el AA se enfríe hasta cerca de 0 °C antes de transferirlo al matraz volumétrico. Tener aprox. 20 ml de disolvente presente en el matraz volumétrico antes de añadir el AA. Cerrar el tapón inmediatamente después de añadir el AA y tener en cuenta la cantidad de AA presente en la solución; a continuación, añadir disolvente hasta cerca de la marca. Después de la termostatación a 20,0 °C, llenar hasta la marca. Transferir exactamente 10 ml de la solución madre a un matraz aforado de 100 ml y diluir hasta la marca con disolvente después de la termostatación (= solución del patrón). Preparar al menos 15 viales vacíos en el espacio de cabeza y, con las jeringas, inyectar diferentes volúmenes de la solución del patrón en los viales abiertos. Seleccionar volúmenes entre 0,5 y 20 μ l de solución del patrón (aproximadamente 0,5-20 μ g de AA o 2,5-100 ppm, respectivamente) dependiendo de la cantidad esperada de AA en PET. Antes de añadir un volumen definido de solución del patrón a un vial en el espacio de cabeza, untar el exceso de líquido que se encuentre en la punta de la jeringa en el exterior del vial. Colocar la jeringa en el interior del vial cuya punta toca la parte inferior o la pared; a continuación, inyectar rápidamente el volumen y girar la punta de la jeringa alrededor del interior del vial para untar todo el líquido en las paredes del vial. Extraer la jeringa y tapar inmediatamente el vial. Preparar al menos una triple determinación de cada nivel de calibración. Si se esperan mayores o menores contenidos de AA, use una solución del patrón diluida de manera diferente para la calibración. Insertar los viales en la unidad de espacio de cabeza del GC y realizar el análisis de acuerdo con las condiciones del espacio de cabeza/GC. Para el gráfico de calibración, el área se lee desde el pico correspondiente al AA con respecto a la cantidad de AA (μ g) contenida en el volumen de solución del patrón transferida a los viales del espacio de cabeza. Calcular la curva de calibración como la línea de regresión de acuerdo con el procedimiento de la media cuadrática y asegurarse de que la curva de calibración pase por el origen (incluir el punto cero).

25 *Determinación de la muestra:* Preenfriar la muestra de poliéster en N₂ líquido o CO₂ sólido; a continuación, triturar la muestra en la trituradora con un tamiz de 750 μ m acoplado. Dejar que la muestra triturada alcance la temperatura ambiente (aprox. 10 min); a continuación, pesar aprox. 0,2 g \pm 0,02 g en un vial vacío en el espacio de cabeza que se sella inmediatamente con un tabique y un tapón (E). Insertar el vial en la unidad de espacio de cabeza del GC y realizar el análisis del contenido de AA de acuerdo con las condiciones del espacio de cabeza/GC. Realizar al menos una doble determinación para cada muestra y calcular el valor promedio.

35 *Nota:* Si las muestras trituradas no se pueden analizar de inmediato, conservarlas en un frasco herméticamente cerrado en un congelador a -20 °C hasta el análisis.

Resultados: La identificación de AA en los cromatogramas se realiza de acuerdo con el tiempo de retención. Desde el área del pico obtenida, se lee la cantidad correspondiente de AA [μ g] en la curva de calibración. El contenido de AA en la muestra de poliéster se calcula de acuerdo con:

$$40 \quad \text{Acetaldehído} = \text{AA/E} \text{ [ppm]}$$

AA: cantidad de AA en la muestra leída a partir de la curva de calibración [μ g]

E: masa de la muestra de poliéster pesada en [g]

45 **2.5.6 Determinación de los valores de color (L*, a*, b*) (CIE-LAB) de gránulos de poliéster triturado**

50 El color de una muestra puede estar influido por su historial térmico o debido al daño oxidativo. La luz proveniente de una fuente de luz estándar se refleja desde la superficie de una muestra de PET triturado. La intensidad de la luz reflejada se determina fotoeléctricamente con un espectrofotómetro de color calibrado respecto a un patrón blanco. Los valores de color obtenidos se expresan en el sistema CIE-LAB.

Espectrofotómetro de color, medición de la reflectancia, 400-700 nm, d/8°, apertura \geq 10 mm.

55 Antes de la determinación, configurar el espectrofotómetro de acuerdo con el manual de funcionamiento y usar los siguientes ajustes: Tipo de iluminación estándar D65, Observador estándar 10°, Brillo incluido (sin resta de brillo), Medición de color L*a*b*, Calibrar el instrumento con la(s) placa(s) estándar de acuerdo con el manual.

60 Antes de comenzar la medición, asegurarse de que la parte inferior de las celdas de vidrio esté absolutamente limpia y libre de partículas de polvo adheridas o huellas dactilares. De lo contrario, limpiar cuidadosamente con etanol/acetona usando un pañuelo de papel y secar con aire forzado o nitrógeno. A continuación, llenar la celda con gránulos triturados hasta una altura de aprox. 1 cm. Golpear los bordes de la celda para distribuir el polímero de manera homogénea y para evitar vacíos. Colocar la celda en la abertura de medición del espectrofotómetro y realizar la determinación de los valores de color de acuerdo con el manual de funcionamiento. Repetir la determinación tres veces, cada vez después de girar la celda de vidrio con la muestra en un ángulo de aprox. 90°.

65

Desechar la muestra y repetir la medición con una nueva cantidad de gránulos triturados. Medir al menos tres rellenos diferentes de cada muestra y calcular e informar de los valores promedio.

2.5.7 Determinación del grado de esterificación

5 Este procedimiento se aplica para determinar el número de saponificación (SN) de los productos de esterificación de PET. A partir del SN y el contenido de grupos terminales carboxílicos (ácido libre - FA) en una muestra, se puede calcular el grado de esterificación. El producto de esterificación triturado se saponifica con hidróxido de potasio (KOH), la cantidad de KOH que no se consume se vuelve a titular con solución de ácido clorhídrico (HCl) frente a fenolftaleína.

10 Antes de la determinación, preparar un matraz de 250 ml hirviéndolo en una solución de KOH al 2,5 % durante varios minutos; a continuación, enjuagar bien con agua y dejar secar. Pesar en un matraz de 250 ml preparado 0,2-0,3 g de muestra finamente triturada (W, exactitud ± 1 mg); a continuación, añadir 40 ml de solución de KOH 0,5 N y 40 ml de etilenglicol. Conectar el condensador de reflujo equipado con un tubo de cal sodada y calentar la solución con agitación y someter a reflujo hasta que todo el material de la muestra se haya disuelto (aproximadamente 2 h; puede quedar una ligera turbidez por el TiO_2 no disuelto). Después de que la solución se haya enfriado a temperatura ambiente, añadir aprox. 5 gotas de solución de fenolftaleína al 1,0 % y titular con solución de HCl 0,5 N hasta que el color rosado haya desaparecido (V). Si el punto final de la titulación es difícil de determinar, comparar con una solución totalmente titulada como control. Hacer al menos una doble determinación.

20 Se tiene que realizar cada vez una determinación del blanco utilizando el procedimiento dado con cantidades idénticas de solución de KOH 0,5 N y etilenglicol. Realizar una doble determinación y determinar el volumen de solución de HCl 0,5 N consumida (VB). El número de saponificación (SN) de la muestra se calcula de acuerdo con:

25

$$SN = \frac{(V_B - V * f * 0,5)}{W} \quad [\text{mmol/g}]$$

VB: Volumen de solución de HCl 0,5 N requerida para el blanco [ml]

V: Volumen de solución de HCl 0,5 N requerida para la muestra [ml]

30 f: Factor de la solución de HCl 0,5 N

W: Masa de la muestra pesada en [g]

35

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la producción de un catalizador que contiene titanio, que comprende hacer reaccionar al menos un alcóxido de titanio (IV) de la fórmula general
- $$\text{Ti(OR)}_4$$
- 10 en la que cada R es el mismo o diferente de un alquilo lineal o ramificado con 1 a 32 átomos de carbono, con al menos un ácido alfa-hidroxicarboxílico, formando de este modo una o más especies de titanio alfa-hidroxicarboxilato y un alcohol con la fórmula ROH, **caracterizado por que** el contenido global de la suma de todas las especies de óxido de titanio, con respecto a al menos un alcóxido de titanio (IV), Ti(OR)_4 es $\leq 10,0$ % en moles.
- 15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el contenido total de la suma de todas las especies de óxido de titanio con respecto a al menos un alcóxido de titanio (IV) es $\leq 4,00$ % en moles, preferentemente $\leq 2,00$ % en moles, más preferentemente $\leq 1,00$ % en moles, más preferentemente $\leq 0,60$ % en moles, más preferentemente $\leq 0,30$ % en moles, especialmente preferente $\leq 0,01$ % en moles.
- 20 3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el ácido alfa-hidroxicarboxílico se selecciona del grupo que consiste en ácido cítrico, ácido láctico, ácido tartárico y ácido málico.
- 25 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** R se selecciona del grupo que consiste en i-propilo, metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, i-butilo, t-butilo, todos los posibles isómeros de pentilo, todos los posibles isómeros de hexilo, todos los posibles isómeros de heptilo, todos los posibles isómeros de octilo; en los que i-propilo es especialmente preferente.
- 30 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la relación molar del al menos un ácido alfa-hidroxicarboxílico con respecto al titanio en el al menos un alcóxido de titanio (IV) varía de 1 a 4, preferentemente de 2 a 2,9, especialmente preferente de 2,4 a 2,6.
- 35 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el al menos un ácido alfa-hidroxicarboxílico está presente como solución, preferentemente una solución acuosa, más preferentemente una solución acuosa con un contenido total del al menos un ácido alfa-hidroxicarboxílico desde un 10 % en peso hasta el límite de solubilidad, especialmente preferente una solución acuosa con un contenido total del al menos un ácido alfa-hidroxicarboxílico de un 30 % en peso a un 90 % en peso, y al menos un alcóxido de titanio(IV) se añade a la solución del al menos un ácido alfa-hidroxicarboxílico.
- 40 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** después de completar la reacción, se elimina de la mezcla de reacción al menos una parte o la totalidad del alcohol con la fórmula ROH, preferentemente por destilación.
- 45 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** después de completar la reacción,
- 50 a) se añade agua, preferentemente después de la eliminación del alcohol de acuerdo con la reivindicación anterior, hasta que se obtiene un contenido de titanio, calculado como Ti, de un 0,1 % en peso a un 50 % en peso, preferentemente de un 1 % en peso a un 20 % en peso, especialmente preferente de un 2 % en peso a un 7 % en peso, o
- 55 b) todos los disolventes se eliminan y la una o más especies de alfa-hidroxicarboxilato de titanio se obtienen como una sustancia sin diluir o sólida.
- 60 9. Catalizador que contiene titanio, obtenible de acuerdo con un procedimiento de una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el contenido total de la suma de todas las especies de óxido de titanio con respecto a la suma de todas las especies de alfa-hidroxicarboxilato de titanio es $\leq 10,00$ % en moles, preferentemente $\leq 4,00$ % en moles, más preferentemente $\leq 2,00$ % en moles, más preferentemente $\leq 1,00$ % en moles, más preferentemente $\leq 0,60$ % en moles, más preferentemente $\leq 0,30$ % en moles, especialmente preferente $\leq 0,01$ % en moles.
- 65 10. Catalizador que contiene titanio de acuerdo con la reivindicación anterior, que comprende una o más especies de alfa-hidroxicarboxilato de titanio.
11. Catalizador que contiene titanio de acuerdo con una de las dos reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el catalizador que contiene titanio está presente
- a) como solución, preferentemente una solución acuosa con un valor de pH preferente en el intervalo de 0 a 4, o una solución en un alcano diol seleccionado de etilenglicol, 1,3-propienglicol, 1,4-butanodiol o mezclas de los

mismos, con un contenido de titanio preferente, calculado como Ti, de un 0,00001 a un 99,999 % en peso, preferentemente de un 0,1 % en peso a un 50 % en peso, más preferentemente de un 1 % en peso a un 20 % en peso, especialmente preferente de un 3% en peso a un 7 % en peso, o
b) como sustancia sin diluir o sólida.

5
12. Catalizador que contiene titanio de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 11, que comprende al menos uno de un cocatalizador, un colorante, un inhibidor, un compuesto de fósforo, un depurador, un reticulador, un modificador de grupo terminal, un agente opacificante, un aditivo de recalentamiento o mezclas de dos o más de los mismos o diferentes compuestos mencionados anteriormente.

10
13. Procedimiento para la producción de un poliéster por

- a) policondensación de al menos un ácido dicarboxílico con al menos un dialcohol, o
- b) transesterificación de al menos un diéster de al menos un ácido dicarboxílico con al menos un dialcohol,

15
en el que se añade un catalizador que contiene titanio de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 12 antes, durante y/o después de la reacción de policondensación o reacción de transesterificación, respectivamente.

20
14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado por que** el catalizador que contiene titanio se añade a la reacción de policondensación o reacción de transesterificación, respectivamente, en una cantidad que da como resultado un contenido de titanio, calculado como Ti, de 1 a 1000 ppm, preferentemente de 2 a 500 ppm, especialmente preferente de 3 a 25 ppm en el poliéster resultante.

25
15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** después de la policondensación o transesterificación, respectivamente, el poliéster obtenido se poscondensa y/o se somete a una reducción de los compuestos volátiles contenidos, especialmente acetaldehído.

30
16. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 a 15, **caracterizado por que** el procedimiento se lleva a cabo en régimen discontinuo o continuo.

35
17. Poliéster, que contiene un catalizador de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 12 y/u obtenible de acuerdo con un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 a 16.

40
18. Poliéster de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado por que** el poliéster tiene

- a) una viscosidad intrínseca (IV) de más de 0,70 dl/g, medida como se define en la descripción,
- b) un aumento de la concentración de los grupos terminales COOH, medida a 290 °C, como se define en la descripción, de ≤ 2 mmol/kg en 10 min,
- c) un aumento de la formación de acetaldehído, medido a 290 °C, como se define en la descripción, de ≤ 1 ppm por minuto
- d) una disminución del color L*, medida a 290 °C, como se define en la descripción, de ≤ 1 unidad por minuto
- e) un aumento del color b*, medido a 290 °C, como se define en la descripción, de $\leq 0,4$ unidades por minuto.

y/o

Figura 1

