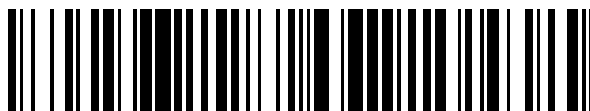


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 768 928**

51 Int. Cl.:

C08G 63/183 (2006.01)

C08G 63/85 (2006.01)

C08G 63/86 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.09.2015 PCT/EP2015/070075**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.03.2016 WO16045923**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.09.2015 E 15757286 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019 EP 3197934**

54 Título: **Composición de catalizador para un procedimiento de fabricación de poliéster**

30 Prioridad:

24.09.2014 EP 14003298

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

24.06.2020

73 Titular/es:

**CLARIANT PLASTICS & COATINGS LTD (100.0%)
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz, CH**

72 Inventor/es:

**STEFFANUT, PASCAL;
SIDQI, MOHAMED;
DONGIOVANNI, ERNESTO y
ABRAHMI, JEROME**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 768 928 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

Composición de catalizador para un procedimiento de fabricación de poliéster

La presente invención se refiere a una composición de catalizador para un procedimiento de fabricación de poliéster.

5 Los poliésteres tales como, por ejemplo, poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de trimetileno) y poli(tereftalato de butileno), son una clase de polímeros industriales importantes, usados en grandes cantidades en la fabricación de fibras textiles, películas de envasado y recipientes.

10 Los poliésteres se preparan usualmente industrialmente en un procedimiento catalizado de dos etapas. La primera etapa es la reacción de esterificación entre un ácido dicarboxílico y un polialcohol. En una segunda etapa dicha reacción de esterificación es seguida de una etapa de policondensación a temperaturas más altas que da como resultado la formación del poliéster final.

Se han propuesto numerosos compuestos como catalizadores de esterificación, transesterificación o policondensación. Los complejos de antimonio y titanio, preferentemente en forma de disoluciones alcohólicas, son los catalizadores más frecuentemente usados en el procedimiento de poliéster. Sin embargo, en algunos casos, se producen ciertos problemas de reactividad, estabilidad y apariencia del producto final.

15 El documento 2009/0005531 describe un método para incrementar las velocidades de polimerización en estado sólido de poliéster catalizado por titanato orgánico. El método comprende en una primera etapa, hacer reaccionar un ácido dicarboxílico o un diéster dicarboxílico de C₁-C₃ con un dialcohol a una temperatura y presión apropiadas para efectuar la esterificación o transesterificación para preparar un precondensado. En una segunda etapa se hace reaccionar el precondensado para efectuar la policondensación a una temperatura y presión apropiadas para preparar un poliéster de alto peso molecular. En una tercera etapa, el peso molecular y la viscosidad del poliéster se incrementan adicionalmente. La presencia de compuestos de ácido fosfínico proporciona la acumulación de peso molecular más alto, o incremento de viscosidad durante la etapa de polimerización, etapa sólida. Sin embargo, la velocidad de reacción y la mejora de color de dicha composición de catalizador no son satisfactorias.

20 El documento 2013/0131239 describe un método para producir mezclas de ácidos alquilfosfonosos y sales de ácidos dialquilfosfínicos. Dichos compuestos tienen propiedades retardantes de la llama y por lo tanto se pueden usar en composiciones de polímero como agente retardante de la llama. En algunas aplicaciones, estos aditivos basados en fósforo poseen retraso de la llama tan alto como los equivalentes halogenados de los mismos.

25 En el documento EP 0 699 708 se describe que los fosfinatos de calcio y fosfinatos de aluminio tienen una excelente acción retardante de la llama en plásticos de poliéster, mientras que otras sales metálicas de los mismos ácidos fosfínicos o difosfínicos dan como resultado una acción retardante de la llama considerablemente más pobre.

30 El documento 2013/0184414 describe un procedimiento para la preparación de resina de poliéster en presencia de un sistema de catalizador que comprende un compuesto de antimonio y un compuesto de estaño inorgánico.

35 El documento WO 2005/097321 describe una composición que comprende un compuesto de titanio, un éster de fosfito, y opcionalmente un disolvente para producir poliésteres. Sin embargo, estas combinaciones de catalizador muestran actividades medias. Como un ejemplo, los fosfitos, a pesar de un buen efecto en la coloración del material final, pueden incluso ralentizar la actividad del catalizador al que se añaden.

El documento WO 99/54379 describe poli(arilatos de alquileo) que tienen buenas propiedades ópticas, que se pueden preparar usando una disolución de catalizador de ligando de titanato orgánico que contiene silicatos orgánicos y/o circonatos y, preferentemente, ciertos compuestos de fósforo.

40 El problema de la presente invención es proporcionar una composición de catalizador que sea más eficiente que los sistemas de catalizador conocidos y proporcione una coloración reducida del producto de poliéster final.

El problema se resuelve con el uso de un cocatalizador A según la reivindicación 1. Las realizaciones preferidas adicionales son objeto de las reivindicaciones dependientes.

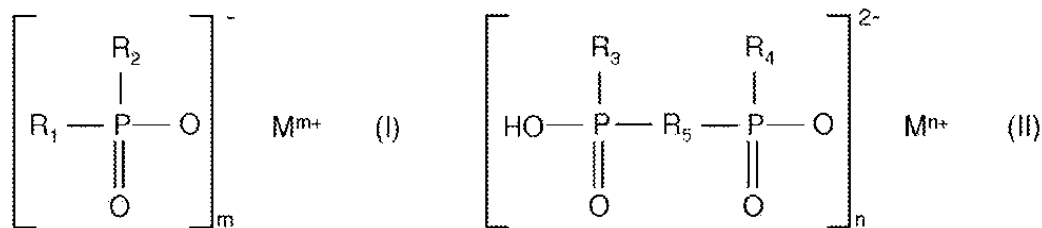
45 Sorprendentemente, se encontró una composición de catalizador para un procedimiento de fabricación de poliéster, que comprende un catalizador de titanio y/o un catalizador de antimonio como catalizador principal, y o

(i) por lo menos un cocatalizador A, o

(ii) por lo menos un cocatalizador B y por lo menos un cocatalizador C

(iii) o una combinación de por lo menos un cocatalizador A, por lo menos un cocatalizador B y por lo menos un cocatalizador C, y en la que

50 el cocatalizador A se selecciona del grupo de los compuestos de fórmula (I) y (II)



en la que

R₁, R₂, R₃ y R₄ son independientemente unos de otros alquilo de C₁ a C₆ lineal o ramificado, saturado o insaturado y/o restos arilo y pueden ser iguales o diferentes unos de otros, y

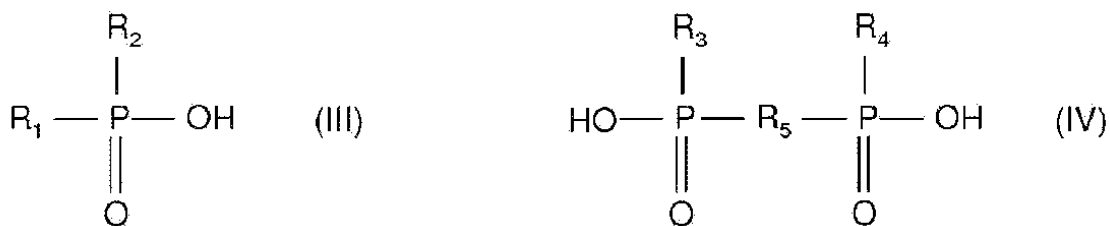
5 R₅ es un alquileo de C₁ a C₁₂ lineal o ramificado, saturado o insaturado, arileno de C₆ a C₁₈, alquil de C₆ a C₁₈-arileno o arilalquileo de C₆ a C₁₈,

M se selecciona del grupo que consiste en iones aluminio, cobalto y cinc,

m es 2, 3 o 4, y

n es 1 o 2, y

10 el cocatalizador B se selecciona del grupo de los compuestos de fórmula (III) y (IV)



en la que

R₁, R₂, R₃ y R₄ son independientemente unos de otros alquilo de C₁ a C₆ lineal o ramificado, saturado o insaturado y/o restos arilo y pueden ser iguales o diferentes unos de otros, y

15 R₅ es un alquileo de C₁ a C₁₂ lineal o ramificado, saturado o insaturado, arileno de C₆ a C₁₈, alquil de C₆ a C₁₈-arileno o arilalquileo de C₆ a C₁₈ y

El cocatalizador C se selecciona de un grupo de una sal metálica, un hidróxido metálico o un compuesto de organilo metálico, por lo que el metal de dicha sal metálica, hidróxido metálico o compuesto de organilo metálico se selecciona preferentemente del grupo de aluminio, cobalto, circonio o cinc.

20 resulta extremadamente eficiente en un producto de poliéster final que tiene una coloración significativamente reducida.

Es decir, la composición de catalizador comprende un ion metálico así como un ácido alquil- o aril-fosfínico, o un ácido alquil- o aril-difosfínico o una combinación de los mismos. Están presentes en la composición de catalizador según la presente invención como mezcla o como moléculas individuales. En particular la presencia de los iones metálicos, en forma del cocatalizador A (dado que el cocatalizador A es una sal metálica) o en forma del cocatalizador C juega un papel clave para la velocidad de reacción y la mejora de color.

25 El cocatalizador A o la combinación de cocatalizador B y cocatalizador B o una combinación de los mismos tienen un mejor impacto sobre la actividad catalítica del catalizador principal en comparación con los fosfitos conocidos. Además, la eficiencia del procedimiento de fabricación de poliéster se podría incrementar significativamente. El tiempo de polimerización se reduce en todas las etapas de la síntesis de poliéster, la generación de productos de degradación se reduce y las propiedades físicas del poliéster se mejoran.

30 El catalizador principal de tal composición de catalizador es un catalizador de titanio o un catalizador de antimonio o una combinación de los mismos. Ambos pueden ser el único catalizador principal en la composición de catalizador, pero es posible también que la composición de catalizador comprenda una combinación de un catalizador de titanio y un catalizador de antimonio.

35 Dentro del contexto de la presente invención un catalizador de titanio es preferentemente un titanato de tetrahidrocarbilo o un quelato de titanio. Lo más preferentemente los titanatos de tetrahidrocarbilo tienen la fórmula

general $Ti(OR_{10})_4$, en la que cada R_{10} se selecciona independientemente unos de otros del grupo que consiste en alquilo de C_1 a C_{30} , preferentemente de C_2 a C_{12} , cicloalquilo, alcarilo, y arilo, y cada R_{10} de los cuatro R_{10} de $Ti(OR_{10})_4$, pueden ser iguales o diferentes. Los ejemplos son tetraetóxido de titanio, tetrapropóxido de titanio, tetraisopropóxido de titanio, tetra-n-butóxido de titanio, tetrahexóxido de titanio, tetra-2-etilhexóxido de titanio, tetraoctóxido de titanio, y combinaciones de dos o más de los mismos.

Dichos catalizadores de titanio están también comercialmente disponibles. Los ejemplos incluyen, pero no están limitados a, alcóxidos de titanio tales como n-propóxido de titanio (IV) (Tilcom® NPT, Vertec® NPT), n-butóxido de titanio (IV), cloruro de titanio, triisopropóxido, etóxido de titanio (IV), 2-etilhexiloxido de titanio (IV) (Tilcom® EHT, Vertec® EHT), TYZOR® TPT y TYZOR® TBT (titanato de tetraisopropilo y titanato de tetra-n-butilo, respectivamente). El tetra-n-butóxido de titanio es el más preferido.

Los quelatos de titanio pueden ser, por ejemplo, bis(lactato de amonio)titanio, bis(acetilacetato)titanio, bis(etilacetato)titanio, bis(trietanolamina)titanio, o una combinación de dos o más de los mismos.

Los quelatos de titanio comercialmente disponibles son, por ejemplo, bis(lactato de amonio)titanio, bis(acetilacetato)titanio, bis(etilacetato)titanio, bis(trietanolamina)titanio o combinaciones de dos o más de los mismos.

Dentro del contexto de la presente invención un catalizador de antimonio es un óxido de antimonio, un carboxilato de antimonio o un haluro de antimonio.

Preferentemente, el catalizador de antimonio se selecciona de uno o más trióxido de antimonio, tetraóxidos de antimonio, pentóxidos de antimonio, carboxilatos de antimonio tales como triacetato de antimonio, triestearato de antimonio, haluro de antimonio, tal como tricloruro de antimonio o trifluoruro de antimonio. El trióxido de antimonio y el triacetato de antimonio son los más preferidos.

En una realización preferida la composición de catalizador comprende un catalizador de titanio y/o un catalizador de antimonio como catalizador principal, y por lo menos un cocatalizador A, preferentemente uno o dos cocatalizadores A. Opcionalmente, tal composición de catalizador puede comprender adicionalmente por lo menos un cocatalizador C, que puede dar como resultado una mejora adicional de color.

En otra realización preferida de la presente invención la composición de catalizador comprende un catalizador de titanio y/o un catalizador de antimonio como catalizador principal y por lo menos un cocatalizador B y por lo menos un cocatalizador C. Preferentemente la expresión por lo menos significa uno o dos cocatalizadores B o C, respectivamente.

Preferentemente dicho cocatalizador C se selecciona del grupo que consiste en acetato de cinc, cloruro de cinc, nitrado de cinc, sulfato de cinc, cloruro de aluminio, hidróxido de aluminio, acetato de aluminio, hidroxilcloruro de aluminio, acetato de cobalto, nitrato de cobalto, cloruro de cobalto, acetilacetato de cobalto, naftenato de cobalto, hidróxido de cobalto, salicato de cobalto, y combinaciones de los mismos. En la combinación de catalizador puede estar presente uno o más cocatalizadores C. El cocatalizador C es un corrector de color de los políesteres. Además, también puede jugar el papel de un precursor de los complejos metálicos con ácidos fosfínicos o ácidos difosfínicos, especialmente en el caso de complejos de cobalto y cinc con ácido fosfínico. El cocatalizador C puede estar presente también en una composición de catalizador que comprende cocatalizador A en ausencia de cocatalizador B.

Lo más preferentemente en compuestos de fórmula (I), (II), (III) y (IV), que está en el cocatalizador A y en el cocatalizador B, R_1 y R_2 son un alquilo de C_1 a C_6 lineal o ramificado o un fenilo, y R_1 y R_2 pueden ser iguales o diferentes unos de otros. Idealmente, R_1 y R_2 se seleccionan independientemente unos de otros del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, n-pentilo y fenilo.

Los ejemplos de fosfonatos metálicos preferidos de fórmula (I) son dimetilfosfonato de cinc, dietilfosfonato de cinc, dipropilfosfonato de cinc, diisopropilfosfonato de cinc, dibutilfosfonato de cinc, dipentilfosfonato de cinc, difenilfosfonato de cinc, etilmetilfosfonato de cinc, n-propilmetilfosfonato de cinc, isopropilmetilfosfonato de cinc, n-butilmetilfosfonato de cinc, n-pentilmetilfosfonato de cinc, fenilmetilfosfonato de cinc, n-propiletilfosfonato de cinc, isopropiletilfosfonato de cinc, n-butiletilfosfonato de cinc, n-pentiletilfosfonato de cinc, feniletilfosfonato de cinc, isopropilpropilfosfonato de cinc, n-butilpropilfosfonato de cinc, n-pentilpropilfosfonato de cinc, fenilpropilfosfonato de cinc, n-butilisopropilfosfonato de cinc, n-pentilisopropilfosfonato de cinc, fenilisopropilfosfonato de cinc, n-pentilbutilfosfonato de cinc, fenilbutilfosfonato de cinc, fenilpentilfosfonato de cinc, dimetilfosfonato de cobalto, dietilfosfonato de cobalto, dipropilfosfonato, diisopropilfosfonato de cobalto, dibutilfosfonato de cobalto, dipentilfosfonato de cobalto, difenilfosfonato de cobalto, etilmetilfosfonato de cobalto, n-propilmetilfosfonato de cobalto, isopropilmetilfosfonato de cobalto, n-butilmetilfosfonato de cobalto, n-pentilmetilfosfonato de cobalto, fenilmetilfosfonato de cobalto, n-propiletilfosfonato de cobalto, isopropiletilfosfonato de cobalto, n-butiletilfosfonato de cobalto, n-pentiletilfosfonato de cobalto, feniletilfosfonato de cobalto, isopropilpropilfosfonato de cobalto, n-butilpropilfosfonato de cobalto, n-pentilpropilfosfonato de cobalto, fenilpropilfosfonato de cobalto, n-butilisopropilfosfonato de cobalto, n-pentilisopropilfosfonato de cobalto, fenilisopropilfosfonato de cobalto, n-pentilbutilfosfonato de cobalto, fenilbutilfosfonato de cobalto, fenilpentilfosfonato de cobalto, dimetilfosfonato de

aluminio, dietilfosfonato de aluminio, dipropilfosfonato, diisopropilfosfonato de aluminio, dibutilfosfonato de aluminio, dipentilfosfonato de aluminio, difenilfosfonato de aluminio, etilmetilfosfonato de aluminio, n-propilmetilfosfonato de aluminio, isopropilmetilfosfonato de aluminio, n-butilmetilfosfonato de aluminio, n-pentilmetilfosfonato de aluminio, fenilmetilfosfonato de aluminio, n-propiletilfosfonato de aluminio, isopropiletilfosfonato de aluminio, n-butiletilfosfonato de aluminio, n-pentiletilfosfonato de aluminio, feniletilfosfonato de aluminio, isopropilpropilfosfonato de aluminio, n-butilpropilfosfonato de aluminio, n-pentilpropilfosfonato de aluminio, fenilpropilfosfonato de aluminio, n-butilisopropilfosfonato de aluminio, n-pentilisopropilfosfonato de aluminio, fenilisopropilfosfonato de aluminio, n-pentilbutilfosfonato de aluminio, fenilbutilfosfonato de aluminio, y fenilpentilfosfonato de aluminio. Los más preferidos son dietilfosfinato de aluminio y/o dietilfosfinato de cinc.

Los ejemplos de ácidos fosfínicos preferidos de fórmula (III) son ácido dimetilfosfínico, ácido dietilfosfínico, ácido dipropilfosfínico, ácido diisopropilfosfínico, ácido dibutilfosfínico, ácido dipentilfosfínico, ácido difenilfosfínico, ácido etilmetilfosfínico, ácido n-propilmetilfosfínico, ácido isopropilmetilfosfínico, ácido n-butilmetilfosfínico, ácido isopropilmetilfosfínico, ácido n-butilmetilfosfínico, ácido n-pentilmetilfosfínico, ácido fenilmetilfosfínico, ácido n-propiletilfosfínico, ácido isopropiletilfosfínico, ácido n-butiletilfosfínico, ácido n-pentiletilfosfínico, ácido feniletilfosfínico, ácido isopropilpropilfosfínico, ácido n-butilpropilfosfínico, ácido n-pentilpropilfosfínico, ácido fenilpropilfosfínico, ácido n-butilisopropilfosfínico, ácido n-pentilisopropilfosfínico, ácido fenilisopropilfosfínico, ácido n-pentilbutilfosfínico, ácido fenilbutilfosfínico, y ácido fenilpentilfosfínico. El más preferido es ácido dietilfosfínico. Lo más preferentemente, una composición de catalizador según la presente invención comprende ácido dietilfosfínico como cocatalizador B y una sal de cinc como cocatalizador C, lo más preferentemente una sal de cinc seleccionada del grupo que consiste en acetato de cinc, cloruro de cinc, nitrato de cinc y sulfato de cinc, idealmente acetato de cinc.

En otra realización preferida la composición de catalizador según la presente invención comprende un ácido difosfínico de fórmula (IV) como cocatalizador B o una sal metálica de un ácido difosfínico de fórmula (II) como cocatalizador A o una combinación de los mismos, en la que R₃, R₄ y R₅, M y n se definen como se menciona anteriormente. Lo más preferentemente, R₃ y R₄ son un alquilo de C₁ a C₆ lineal o ramificado o un fenilo, y R₃ y R₄ pueden iguales o diferentes uno de otro. Preferentemente, R₃ y R₄ se seleccionan independientemente uno de otro del grupo de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, n-pentilo y fenilo. Lo más preferentemente R₅ se selecciona del grupo de metileno, etileno, n-propileno, isopropileno, n-butileno, n-pentileno, n-octileno, n-dodecileno, fenileno, naftileno, metilfenileno, etilfenileno, tercbutilfenileno, metilnaftileno, etilnaftileno, tercbutilnaftileno, fenilmetileno, feniletileno, fenilpropileno y fenilbutileno. Cada combinación individual de R₃, R₄ y R₅ del compuesto de fórmula (II) o (IV) es parte de la presente invención y el compuesto puede ser también una sal de aluminio correspondiente, una sal de cobalto correspondiente o una sal de cinc correspondiente.

Los ejemplos de sales metálicas preferidas de ácidos difosfónicos de fórmula (II) son etileno-1,2-bis(etilfosfonato) de cinc, 1-metiletileno-1,2-bis(ciclohexilfosfonato) de cinc, fenileno-1,2-bis(etilfosfonato) de cinc, metilfenileno-1,2-bis(etilfosfonato) de cinc, etileno-1,2-bis(etilfosfonato) de cinc, 1-metiletileno-1,2-bis(ciclohexilfosfonato) de cobalto, fenileno-1,2-bis(etilfosfonato) de cobalto, metilfenileno-1,2-bis(etilfosfonato) de cobalto, etileno-1,2-bis(etilfosfonato) de aluminio, fenileno-1,2-bis(etilfosfonato) de aluminio, y metilfenileno-1,2-bis(etilfosfonato) de aluminio.

Los ejemplos de ácidos difosfónicos preferidos de fórmula (IV) son etileno-1,2-bis(ácido etilfosfínico), 1-metiletileno-1,2-bis(ácido ciclohexilfosfínico), fenileno-1,2-bis(ácido etilfosfínico) y metilfenileno-1,2-bis(ácido etilfosfínico).

Opcionalmente, la composición de catalizador puede comprender adicionalmente un disolvente D. El disolvente D se selecciona preferentemente del grupo que consiste en alcoholes monovalentes, divalentes y polivalentes. Preferentemente el disolvente D se selecciona del grupo que consiste en etanol, propanol, isopropanol, butanol, preferentemente n-butanol, etilenglicol, propilenglicol, isopropilenglicol, butilenglicol, 1-metilpropilenglicol, pentilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 2-etilhexanol y combinaciones de los mismos. Lo más preferentemente el cocatalizador D se selecciona del grupo de isopropanol, n-butanol y etilenglicol o una mezcla de los mismos. En la composición de catalizador pueden estar presentes uno o más disolventes D. Sin embargo, preferentemente solo un disolvente D está presente, dado que esto incrementa la estabilidad de la composición de catalizador. Si la composición de catalizador según la presente invención comprende disolvente D es fácil de manejar y permite una dosificación del líquido.

Aunque es posible introducir los diferentes ingredientes catalíticos de la composición de catalizador sucesivamente dentro del recipiente de polimerización, la composición de catalizador se preparara preferentemente antes de añadirla al recipiente de polimerización. Tal composición de catalizador se puede producir mezclando los componentes individuales conjuntamente. Además, también es posible que el cocatalizador B y el cocatalizador C se mezclen conjuntamente antes de añadir dicha mezcla al catalizador principal.

La composición de catalizador se puede producir también además por la adición de agua, en un segundo disolvente que es compatible o no interfiere con una reacción de esterificación o transesterificación o policondensación.

Preferentemente, la composición de catalizador comprende el catalizador principal y

(i) por lo menos un cocatalizador A, o

(ii) por lo menos un cocatalizador B y por lo menos un cocatalizador C

(iii) por lo menos un cocatalizador A, por lo menos un cocatalizador B y por lo menos un cocatalizador C

y opcionalmente disolvente, en ausencia de un compuesto carboxílico, que es un compuesto de partida de la reacción de polimerización. Tal composición de catalizador está lista para el uso y tiene excelente estabilidad de almacenamiento. En una realización preferida la composición de catalizador se disuelve en el alcohol que es un compuesto de partida de la reacción, tal como 1,4-butanodiol para producir poli(tereftalato de butileno) o 1,3-propilenglicol para producir poli(tereftalato de propileno).

La mezcla del

(i) catalizador principal y el cocatalizador A, o del

(ii) catalizador principal, cocatalizador B y cocatalizador C o del

(iii) catalizador principal, cocatalizador A, cocatalizador B y cocatalizador C, y

opcionalmente de disolvente D y opcionalmente de otros ingredientes opcionales se puede llevar a cabo en una atmósfera inerte, tal como nitrógeno, dióxido de carbono, helio o una combinación de los mismos. Mientras se está produciendo, la mezcla se puede agitar y se puede llevar a cabo a una temperatura en el intervalo de 0 a 100°C, preferentemente de 20 a 50°C. Generalmente, la composición de catalizador puede comprender cualquier composición de catalizador con tal de que toda la cantidad pueda disolver sustancialmente la composición.

Las cantidades del catalizador principal y cocatalizador A pueden ser tales que la relación molar del cocatalizador A al catalizador principal en la composición de catalizador es la siguiente:

Cocatalizador A: el catalizador principal está en el intervalo de 0.1:1 a 50:1, preferentemente de 0.1:1 a 10:1, y lo más preferentemente de 1:1 a 4:1.

Las cantidades del catalizador principal, cocatalizador B y cocatalizador C pueden ser tales que la relación molar de cada cocatalizador al catalizador principal en la composición de catalizador es la siguiente:

Cocatalizador B: el catalizador principal está en el intervalo de 0.1:1 a 50:1, preferentemente de 0.1:1 a 10:1, y lo más preferentemente de 1:1 a 4:1.

Cocatalizador C: el catalizador principal está en el intervalo de 0.1:1 a 50:1, preferentemente de 0.5:1 a 10:1, y lo más preferentemente de 1:1 a 8:1.

Si está presente un disolvente D en la composición de catalizador según la presente invención puede contener preferentemente alrededor de 95% de disolvente D y alrededor de 5% de cocatalizador A, preferentemente alrededor de 99% de disolvente D y alrededor de 1% de cocatalizador A.

Alternativamente, si un disolvente D está presente en la composición de catalizador según la presente invención puede contener preferentemente alrededor de 95% de disolvente D y alrededor de 5% de cocatalizador B y cocatalizador C, preferentemente alrededor de 99% de disolvente D y 1% de cocatalizador B y cocatalizador C, mientras que el cocatalizador B y el cocatalizador C están preferentemente en una relación como se indica anteriormente.

La presente invención también describe un método para la preparación de un poliéster en presencia de la composición de catalizador que comprende cocatalizador A o una combinación de cocatalizador B y cocatalizador C. El procedimiento comprende las etapas de:

a) esterificar un compuesto carboxi preferentemente seleccionado del grupo que consiste en ácido dicarboxílico, un monoéster del mismo, un diéster del mismo o una sal metálica de ácido carboxílico y un alcohol seleccionado del grupo de un monoalcohol, un dialcohol o polialcohol por transesterificación para obtener una mezcla esterificada (dicha reacción se denomina una esterificación directa, DE)

b) polimerizar la mezcla esterificada a temperaturas en el intervalo de preferentemente 260°C a 300°C para obtener un poliéster (dicha reacción se denomina policondensación, PC).

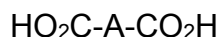
La esterificación directa se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el intervalo de 150°C a 500°C, preferentemente de 200°C a 400°C, y lo más preferentemente de 250°C a 300°C a presión en el intervalo de 1 mbar a 1 bar durante un periodo de tiempo de 0.2 a 20 horas, preferentemente de 0.2 a 15 horas, y lo más preferentemente de 0.5 a 10 horas. La relación molar del alcohol a compuesto carboxilo puede ser cualquier relación con tal de que la relación pueda efectuar la producción de un éster o poliéster. Generalmente la relación puede estar en el intervalo de 1:1 a 10:1, o de 1:1 a 5:1, o de 1:1 a 4:1. El producto de dicha esterificación directa es un oligómero de bajo peso molecular que tiene un total de 1 a 100, preferentemente de 2 a 10 unidades que se repiten derivadas del compuesto carbonilo y el alcohol.

La reacción de polimerización se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el intervalo de 250°C a 350°C,

preferentemente de 250°C a 300°C, y lo más preferentemente de 275°C a 300°C a presión en el intervalo de 1 mbar a 10 bar durante un período de tiempo de 1 a 4 horas.

5 Un compuesto carboxi como compuesto de partida de la reacción de esterificación directa puede ser cualquier compuesto carboxilo, que cuando se combina con un alcohol, puede producir un éster o poliéster. Los ejemplos incluyen, pero no están limitados a, ácidos, ésteres, amidas, anhídridos de ácido, haluros de ácido, sales de oligómeros de ácido carboxílico o polímeros que tienen unidades que se repiten derivadas de un ácido, o combinaciones de dos o más de los mismos.

Preferentemente, el ácido dicarboxílico usado como material de partida de una esterificación directa tiene la fórmula de



10 en la que A se selecciona del grupo que consiste en un grupo alquileo lineal o ramificado saturado o insaturado, un grupo arileno sustituido o no sustituido, grupo alquilenilo sustituido o no sustituido, o combinaciones de dos o más de los mismos. A tiene de 0 a 30, preferentemente de 1 a 25, más preferentemente de 4 a 20, lo más preferido de 4 a 15 átomos de carbono. Los ejemplos de ácidos dicarboxílicos apropiados incluyen, pero no están limitados a, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido naftálico, ácido succínico, ácido adipico, ácido ftálico, ácido glutárico, ácido oxálico, ácido maleico, y combinaciones de dos o más de los mismos.

15 Además, se pueden usar monoácidos como potenciales agentes de terminación de cadena en combinación con los ácidos dicarboxílicos tales como ácido acrílico o ácido benzoico.

20 Preferentemente, el éster usado como material de partida de la esterificación directa se selecciona del grupo de los ésteres de metilo de los ácidos dicarboxílicos mencionados anteriormente. Los ejemplos de ésteres apropiados incluyen, pero no están limitados a, adipato de dimetilo, ftalato de dimetilo, tereftalato de dimetilo, benzoato de metilo, glutarato de dimetilo, y combinaciones de dos o más de los mismos.

25 Preferentemente, las sales metálicas de ácido carboxílico usadas como material de partida de la esterificación directa es una sal 5-sulfo-isoftalato de metal y su éster que tiene la fórmula de $(\text{R}_{11}\text{O}_2\text{C})_2\text{-A-S(O)}_2\text{M}_1$ en la que cada R_{11} puede ser igual o diferente y es hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a 6, preferentemente 2 átomos de carbono, A es un grupo fenileno y M_1 puede ser un ion de metal alcalino tal como sodio. Un ejemplo del éster es el éster bis-glicolato de sal 5-sulfoisofalato de sodio.

30 El termino polialcohol se pretende que incluya cualquier alcohol apropiado que contiene dos o más grupos hidroxilo conocidos por las personas expertas en la técnica. Cualquier alcohol que pueda esterificar un ácido dicarboxílico, un monoéster del mismo, un diéster del mismo o una sal metálica de ácido carboxílico para producir un poliéster se puede usar en la presente invención. Los ejemplos de alcoholes apropiados incluyen, pero no están limitados a, etanol, propanol, isopropanol, butanol, etilenglicol, propilenglicol, isopropilenglicol, butilenglicol, 1-metilpropilenglicol, pentilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 2-etilhexanol, 1,6-hexanodiol, ciclohexil-1,4-bismetanol y combinaciones de dos o más de los mismos, por lo que se pueden usar monoalcoholes como agentes potenciales de terminación de cadena en combinación con diácidos.

35 La composición de catalizador de la presente invención, que es,

(i) suma del catalizador principal y cocatalizador A, o

(ii) suma del catalizador principal, cocatalizador B y cocatalizador C, o

(iii) suma de catalizador principal, cocatalizador A, cocatalizador B y cocatalizador C,

40 puede estar presente en el intervalo de 0.0001 a 50.000 ppm en peso, preferentemente de 0.001 a 10.000 ppm en peso, o de 0.001 a 1000 ppm en peso con relación al medio de reacción que comprende compuesto carboxilo y alcohol.

45 Se encontró que el cocatalizador A acelera significativamente la etapa de esterificación directa así como la etapa de policondensación de la producción de poliéster. Por lo tanto, preferentemente el cocatalizador A y el cocatalizador principal se añaden durante la etapa de esterificación directa de modo que el catalizador principal y el cocatalizador A están presentes en ambas etapas de producción, es decir durante la esterificación directa y durante la etapa de policondensación.

50 Otros ingredientes tales como catalizadores convencionales de esterificación y transesterificación (por ejemplo, manganeso) y aquellos que mejoran la estabilidad o rendimiento del catalizador se pueden introducir en el procedimiento de producción concurrentemente con, o después de, la introducción de la composición de catalizador de la presente invención.

Es posible añadir aditivos durante la reacción de polimerización tales como estabilizantes de proceso, aditivos retardantes de la llama, antioxidantes, absorbentes de UV, estabilizantes de la luz, desactivadores del metal,

compuestos que destruyen peróxido, estabilización, agentes de nucleación u otros aditivos. Preferentemente, se pueden añadir en particular un antioxidante seleccionado del grupo que consiste en un fosfito, fosfonito u otro antioxidante basado en fósforo. Dicho fosfito o fosfonito puede ser, por ejemplo, trifenilfosfito, difenilalquilfosfitos, fenildialquilfosfitos, tris(nonilfenil)fosfito, tralaurilfosfito, trioctadecilfosfito, diesterarilpentaeritritoldifosfito, tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito, diisododecylpentaeritritoldifosfito, bis(2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritritoldifosfito, bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)pentaeritritoldifosfito, bisisododecylpentaeritritoldifosfito, bis(2,4-di-terc-butyl-6-metilfenil)pentaeritritoldifosfito, bis(2,4,6-tri-terc-butylfenil)pentaeritritoldifosfito, triestearilsorbitoltrifosfito, tetrakis(2,4-di-terc-butylfenil)-4,4'-bifenileno difosfonito, 6-isooctiloxi-2,4,8,10-tetra-terc-butyl-12H-dibenzo[d,g]-1,2,3-dioxafosfocina, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-terc-butyl-12metil-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, bis(2,4-di-terc-butyl-6-metilfenil)metil-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, bis(2,4-di-terc-butyl-6-metilfenil)metilfosfito, bis(2,4-di-terc-butyl-6-metilfenil)etilfosfito, tris(2-terc-butyl-4-tio(2'-metil-4,-hidroxi-5'-terc-butyl)fenil-5-metil)fenilfosfito, 2,2',2''-nitroil[trietil-tris(3,3',5,5'-tetra-terc-butyl-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito] y/o éster etílico del ácido bis[2-metil-4,6-bis(1,1-dimetil)etil]fenol]fosforoso. Lo más preferentemente, se selecciona del grupo que consiste en tris(2,4-di-terc-butylfenil)fosfito (disponible con el nombre comercial Irgafos® 168 o 2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfaespiro(5.5)undecano, bis(2,4-di-terc-butyl-fenil)pentaeritritoldifosfito (Ultrinox® 626).

Parte experimental

Condiciones de reacción y evaluación analítica de los poliésteres:

El progreso de la policondensación se controla midiendo el valor del par diferencial (ΔC) del dispositivo de mezcla. Este parámetro depende del cambio de viscosidad de la mezcla de reacción. Para cada PET sintetizado, ΔC se establece en 15 Nm como un valor típico para PET con una viscosidad reducida entre 70-78 ml/g. Una vez se alcanza este valor, se abre el reactor y se recoge el polímero. El tiempo de inicio de la policondensación ($t_0 = 0$ min) se toma cuando la presión del reactor llega a 20 mbar.

Se usan tres técnicas experimentales para determinar las propiedades del PET obtenido durante este estudio.

1. Análisis de viscosimetría capilar (método ASTM D4603).

Esta técnica permite la medida de la viscosidad intrínseca del PET en disolución a partir del estudio del tiempo de flujo de disolvente puro (t_0) y de disolución de polímero (t). Diferentes datos que caracterizan la viscosidad del polímero se puede calcular por este método:

$$\text{Viscosidad relativa} \rightarrow \eta_{rel} = t/t_0$$

$$\text{Viscosidad específica} \rightarrow \eta_{sp} = (t-t_0) / t_0$$

$$\text{Viscosidad reducida} \rightarrow \eta_{red} = (t-t_0) / C * t_0$$

En la bibliografía, las personas expertas en la técnica han logrado establecer un modelo para deducir directamente a partir de estas expresiones de la viscosidad: la viscosidad intrínseca ($[\eta]$), masa molecular promedio en número y masa molecular promedio en peso (M_n , M_w) y los grados medios de polimerización DP_n . Se han usado dos modelos para PET en el intervalo de viscosidad reducida: 5 ml/g < η_{red} < 100 ml/g. Un modelo de cálculo para la viscosidad intrínseca es:

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2 \times (\eta_{sp} - \ln \eta_{rel})}}{C}$$

El otro modelo fue desarrollado para la determinación de la masa molecular del PET, con las siguientes ecuaciones:

$$\overline{M}_n = 228.9 \times \eta_{red} - 1333$$

$$\overline{M}_w = 613.2 \times \eta_{red} - 3753.4$$

$$\overline{DP}_n = 1.19 \times \eta_{red} - 6.97$$

2. Análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La DSC es un análisis térmico del polímero obtenido, t permite determinar la temperatura de fusión, cristalización y transición vítrea. El programa de temperatura tiene una primera rampa de temperatura (del 35 a 275°C) con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, una etapa de enfriamiento a 10°C/min y una segunda rampa de calentamiento a 10°C/min. El análisis se efectúa en nitrógeno. De la primera rampa de calentamiento determinamos: la temperatura de enfriamiento-cristalización (T_{c1}), entalpía de cristalización (ΔH_{c1}), temperatura (T_{m1}) de fusión y

entalpía de fusión (ΔH_{m1}). El grado de cristalización (χ_{c1}) se calcula usando la siguiente ecuación:

$$\chi_{c1} = \frac{\Delta H_{m1} - \Delta H_{c1}}{\Delta H_0} \times 100$$

ΔH_0 : entalpía de fusión de un solo cristal puro de PET (117.6 J/g)

5 De la rampa de enfriamiento se encuentra la temperatura de fusión-cristalización (T_{c2}) y la entalpía de cristalización (ΔH_{c2}). De la segunda rampa de calentamiento determinamos: la temperatura de transición vítrea (T_{g3}), la temperatura de enfriamiento-cristalización (T_{c3}), la entalpía de cristalización (ΔH_{c3}), el grado de cristalinidad (χ_{c3}), temperatura de fusión (T_{m3}) y entalpía de fusión (ΔH_{m3}).

$$\chi_{c3} = \frac{\Delta H_{m3} - \Delta H_{c3}}{\Delta H_0} \times 100$$

3. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (NMR)

10 La 1H-RMN se usa para cuantificar la cantidad de dietilenglicol (denominado DEG) en la cadena. El DEG se forma durante la síntesis por una reacción de eterificación. Es muy importante medir la tasa de DEG, porque puede influir en las propiedades mecánicas y térmicas del PET. Una gran cantidad de DEG puede reducir la temperatura de transición vítrea, la temperatura de fusión y la tasa de cristalización.

15 Todos los análisis se realizan en una mezcla disolvente de cloroformo deuterado ($CDCl_3$) / ácido trifluoroacético (TFA) (3/1) (V/V)

La tasa de DEG (RDEG) se calcula a partir de la integración de área de los picos de protones para diferentes formas de DEG en la cadena de PET macromolecular que aparecen entre 4 ppm y 5 ppm.

$$\text{Tasa}_{DEG} = \frac{I_c}{I_b + I_c + I_e + I_f} \times 100$$

Resultados experimentales

20 El reactor puede sintetizar alrededor de 3 kilogramos (cantidad teórica 3072 g, 16 moles de PET) de polímero por cada vez (lote), todos los PETs se sintetizan a partir de 16 moles de ácido tereftálico (TA) y 19.2 moles de monómeros de etilenglicol (EG) que se usan en la industria del PET. Los catalizadores basados en titanio y antimonio, los aditivos de fósforo y las sales metálicas basadas en color de corrección se usaron en la formulación de PET. Todos los productos, su estructura química, propiedades y cantidad se determinaron por métodos analíticos apropiados.

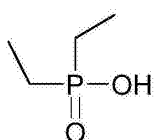
Preparación de mezcla de catalizador

30 Los diferentes componentes (1), (2), (3) y (4) del sistema catalítico se pueden añadir por separado durante el procedimiento de polimerización o mezclas listas para el uso se pueden preparar de antemano mediante la mezcla de los constituyentes siguiendo una relación dada en un disolvente. Esta disolución se introduce a continuación en el procedimiento en las etapas de esterificación directa o policondensación.

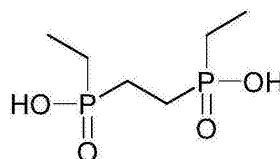
Cantidades típicas usadas por lote en la polimerización para cada componente individual (monómeros (M) y formulaciones de catálisis)

Tipo	Productos	Cantidad usada por lote
M	ácido tereftálico	16 mol
M	etilenglicol	19.2 mol
1	titanato de tetrabutilo	7 ppm de Ti
1	acetato de antimonio	250 ppm de Sb
1	trióxido de antimonio	250 ppm de Sb
2	ácido dietilfosfínico (DEPS)	5 ppm de P

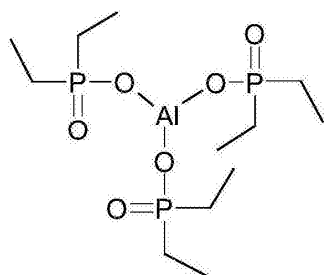
Tipo	Productos	Cantidad usada por lote
2	dietilfosfinato de aluminio (III) - (Al (DEP) 3)	5 ppm de P
2	ethylen-1,2-bis(ácido etilfosfínico) - (DiPOS)	5 ppm de P
3	acetato de cobalto (II) tetrahidrato	25 ppm de Co
3	acetato de cinc (II)	56 ppm de Zn
3	dietilfosfinato de cinc (II) (Zn(DEP) ₂)	56 ppm de Zn
4	Etilenglicol	



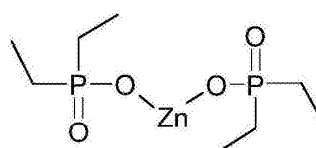
(DEPS)



(DiPOS)



Al(DEP)3



Zn(DEP)2

Ejemplo de preparación de mezcla de catalizador:

5 En una preparación típica de catalizador basado en titanio, 0.15 gramos de $Ti(OBu)_4$, 0.32 gramos de acetato de cobalto tetrahidrato y 0.06 gramos de ácido dietilfosfínico (DEPS) se diluyen en 10 ml de etilenglicol. La disolución violeta transparente se agita durante 90 minutos a temperatura ambiente y se usa como catalizador para el ejemplo 4 (tabla 1).

Una formulación equivalente se almacena durante una semana adicional y se evalúa en otro ensayo de polimerización. Se muestra que la disolución envejecida funciona de manera similar a la recién preparada.

10 En una típica preparación de catalizador basado en antimonio, 0.92 gramos de $Sb(OAc)_3$, 0.32 gramos de acetato de cobalto tetrahidrato y 0.05 gramos de ácido dietilfosfínico (DEP) se diluyen en 10 ml de etilenglicol. La disolución violeta transparente se agita durante 90 minutos a temperatura ambiente y se usa como catalizador para el ejemplo 19 (tabla 3).

Una formulación equivalente se almacena durante una semana adicional y se evalúa en otro ensayo de polimerización. Se muestra que la disolución envejecida funciona de manera similar a la recién preparada.

15 Etapa de esterificación directa

20 16 mol (2656 g) de ácido tereftálico (AT) se esterifican con 19.2 mol de etilenglicol EG (1190 g) a una presión de nitrógeno de 6.6 bar y una temperatura de 275°C. La relación molar EG/AT es igual a 1.2. Los catalizadores y los cocatalizadores o la mezcla lista para el uso en etilenglicol se introducen por un dispositivo adaptado al reactor. Se encendió el agitador y la temperatura incrementó a 275°C durante un período de alrededor de 2.5 horas. Los contenidos se esterifican manteniendo en agitación a 275°C y una presión de 120 mm de Hg, y a 280°C y una presión de 30 mm de Hg.

El progreso de la reacción se controla por la cantidad de agua recuperada denominada la "conversión". Cuando se completó la etapa de esterificación directa (no se separó agua por destilación), se inicia la etapa de policondensación.

Etapas de policondensación

- 5 La etapa de policondensación consiste en la copulación de los oligómeros de PET formados durante la etapa de esterificación, por reacciones de transesterificación (también denominadas reacciones de intercambio) alcohol-éster que conducen a la liberación del exceso de moléculas de etilenglicol. La reacción tiene lugar a 285°C a presión reducida de 0.7 mbar. El contenido de la caldera se mantuvo con agitación a 285°C a 1 a 2 mm de Hg de presión durante un tiempo suficiente para llegar a un par de 15 onzas por pulgada (0.106 Newton-metro) medido por un controlador de par Electro-Craft Motomatic. El tiempo para esta etapa se registró como tiempo de acabado, y variaba con el sistema de catalizador usado. El polímero fundido se vertió a continuación en un baño de agua para solidificar la masa fundida, y el sólido resultante se recoció a 0°C durante 12 horas y se molió para pasar a través de un filtro de 2 mm para medidas de color usando un espectrofotómetro.

Resultados

- 15 Tabla 1 Resultados de polimerización con catalizadores basados en titanio (siendo las referencias 1a y 1b)

Abreviaturas – IS: etapa de introducción de los ingredientes IS 1: cocatalizador introducido en la etapa de DE. IS 2: catalizador principal introducido en la etapa de PC. DE: esterificación directa. PC: policondensación. t1: tiempo de DE / min. t2: tiempo de PC / min.

Ejemplo	"(1)"	(Ti) ppm	IS	"(2)"	(P) ppm	"(3)"	(M) ppm	IS	t1	t2	t1 + t2	Δ
1a	Ti(OBu) ₄	7	2	ninguno	0	ninguno	0	-	105	76	181	0
1b	Ti(OBu) ₄	7	1	ninguno	0	ninguno	0	-	90	80	170	-11
2	Ti(OBu) ₄	7	2	DEPS	5	Co(OAc) ₂	25	1	95	52	147	-34
3	Ti(OBu) ₄	7	2	DiPOS	5	Co(OAc) ₂	25	1	90	60	150	-31
4	Ti(OBu) ₄	7	1	DEPS	5	Co(OAc) ₂	25	1	85	52	137	-44
5	Ti(OBu) ₄	7	1	DEPS	10	Co(OAc) ₂	25	1	85	61	146	-35
6	Ti(OBu) ₄	7	1	DEPS	2.5	Co(OAc) ₂	25	1	85	54	139	-42
7	Ti(OBu) ₄	7	1	DiPOS	5	Co(OAc) ₂	25	1	85	61	146	-35
8	Ti(OBu) ₄	7	1	DiPOS	2.5	Co(OAc) ₂	25	1	90	61	151	-30
9	Ti(OBu) ₄	7	2	DEPS	5	Co(OAc) ₂	25	1	90	50	140	-41
10	Ti(OBu) ₄	7	1	Al(DEP)3	5	Co(OAc) ₂	25	1	95	52	147	-34
11	Ti(OBu) ₄	7	1	DEPS	5	Zn(OAc) ₂	56	1	90	37	127	-54
12	Ti(OBu) ₄	7	1	DEPS	5	Co(OAc) ₂	25	1	85	51	136	-45
13	Ti(OBu) ₄	7	1	DiPOS	5	Zn(OAc) ₂	56	1	90	37	127	-54
14	Ti(OBu) ₄	7	2	DEPS	5	Zn(OAc) ₂	56	1	90	37	127	-54
15	Ti(OBu) ₄	7	2	DiPOS	5	Zn(OAc) ₂	56	1	85	39	124	-57
16	Ti(OBu) ₄	7	1	ninguno	0	Zn(OAc) ₂	56	-	85	43	128	-53

- 20 Tabla 2. Medida cualitativa de color (siendo 1a y 1b las referencias)

Abreviaturas - IS: etapa de introducción de los ingredientes. IS 1: cocatalizador introducido en la etapa de DE. IS 2: catalizador principal introducido en la etapa de PC. DE: esterificación directa. PC: policondensación

Ejemplo	"(1)"	(Ti) ppm	IS	"(2)"	(P) ppm	"(3)"	(M) ppm	IS	Color del PET
1a	Ti(OBu) ₄	7	2	ninguno	0	ninguno	0	-	amarillo
1b	Ti(OBu) ₄	7	1	ninguno	0	ninguno	0	-	amarillo

Ejemplo	"(1)"	(Ti) ppm	IS	"(2)"	(P) ppm	"(3)"	(M) ppm	IS	Color del PET
2	Ti(OBu) ₄	7	2	DEPS	5	Co(OAc) ₂	25	1	Amarillo claro
3	Ti(OBu) ₄	7	2	DiPOS	5	Co(OAc) ₂	25	1	Amarillo claro
4	Ti(OBu) ₄	7	1	DEPS	5	Co(OAc) ₂	25	1	Amarillo claro
5	Ti(OBu) ₄	7	1	DEPS	10	Co(OAc) ₂	25	1	Amarillo claro
6	Ti(OBu) ₄	7	1	DEPS	2.5	Co(OAc) ₂	25	1	Amarillo claro
7	Ti(OBu) ₄	7	1	DiPOS	5	Co(OAc) ₂	25	1	Amarillo claro
8	Ti(OBu) ₄	7	1	DiPOS	2.5	Co(OAc) ₂	25	1	Amarillo claro
9	Ti(OBu) ₄	7	1	DEPS	5	Co(OAc) ₂	25	1	Amarillo claro
10	Ti(OBu) ₄	7	1	Al(DEP)	5	Co(OAc) ₂	25	1	Amarillo claro
11	Ti(OBu) ₄	7	1	DEPS	5	Zn(OAc) ₂	56	1	Gris
12	Ti(OBu) ₄	7	1	DEPS	5	Co(OAc) ₂	25	1	Amarillo claro
13	Ti(OBu) ₄	7	1	DiPOS	5	Zn(OAc) ₂	56	1	Gris
14	Ti(OBu) ₄	7	2	DEPS	5	Zn(OAc) ₂	56	1	Gris
15	Ti(OBu) ₄	7	2	DiPOS	5	Zn(OAc) ₂	56	1	Gris
16	Ti(OBu) ₄	7	1	ninguno	0	Zn(DEP) ₂	56	1	Gris claro

Tabla 3 resultados de polimerización con catalizadores basados en antimonio (siendo las referencias 17a y 17b)

Abreviaturas: IS etapa de introducción de los ingredientes. IS 1: cocatalizador introducido en la etapa de DE. IS 2: catalizador principal introducido en la etapa de PC. DE: esterificación directa. PC: policondensación. t1: tiempo de DE / min. t2: tiempo de PC / min

5

Ejemplo	"(1)"	(Sb) Ppm	IS	"(2)"	(P) ppm	"(3)"	(M) ppm	IS	t1	t2	t1 + t2	Δ
17a	Sb ₂ O ₃	200	1	ninguno	0	ninguno	0		90	80	170	-19
17b	Sb ₂ O ₃	200	2	ninguno	0	ninguno	0	1	105	84	189	0
18	Sb ₂ O ₃	200	2	DEPS	5	Co(OAc) ₂	25	1	100	55	155	-34
19	Sb ₂ O ₃	200	1	DEPS	5	Co(OAc) ₂	25	1	85	63	148	-41
20	Sb ₂ O ₃	200	1	DiPOS	5	Co(OAc) ₂	25	1	90	67	157	-32
23	Sb ₂ O ₃	200	1	Al(DEP) ₃	5	Co(OAc) ₂	25	1	90	62	152	-37
24	Sb(OAc) ₃	200	1	ninguno	0	Zn(DEP) ₂	56	1	85	45	130	-59

Tabla 4. Medida cualitativa de color (siendo las referencias 17a y 17b)

Abreviaturas – IS: etapa de introducción de los ingredientes. IS 1: cocatalizador introducido en la etapa de DE. IS 2: catalizador principal introducido en la etapa de PC. DE: esterificación directa. PC: policondensación

Ejemplo	“(1)”	(Sb) ppm	IS	“(2)”	(P) ppm	“(3)”	(M) ppm	IS	color
17 ^a	Sb ₂ O ₃	200	1	ninguno	0	ninguno	0		Amarillo claro
17b	Sb ₂ O ₃	200	2	ninguno	0	ninguno	0		Amarillo claro
18	Sb ₂ O ₃	200	2	DEPS	5	Co(OAc) ₂	25	1	Amarillo claro
19	Sb ₂ O ₃	200	1	DEPS	5	Co(OAc) ₂	25	1	Amarillo claro
20	Sb ₂ O ₃	200	1	DiPOS	5	Co(OAc) ₂	25	1	Gris claro
21	Sb ₂ O ₃	200	1	Al(DEP) ₃	5	ninguno	0		Gris claro
22	Sb(OAc) ₃	200	1	Al(DEP) ₃	5	ninguno	0		Amarillo claro
23	Sb ₂ O ₃	200	1	Al(DEP) ₃	5	Co(OAc) ₂	25	1	Gris claro
24	Sb(OAc) ₃	200	1	ninguno	0	Zn(DEP) ₂	56	1	Blanco

5 Tabla 5 Propiedades térmicas y de cristalización de PET sintetizados con las nuevas mezclas de catalizadores - medidas de contenido de DEG en %.

Ejemplo	T _{c1} , ΔH _{c1} (°C, J.g ⁻¹)	T _{m1} , ΔH _{m1} (°C, J.g ⁻¹)	X _{c1} (%)	T _{c2} , ΔH _{c2} (°C, J.g ⁻¹)	T _{c3} , ΔH _{c3} (°C, J.g ⁻¹)	T _{m3} , ΔH _{m3} (°C, J.g ⁻¹)	X _{c3} (%)	R _{DEG} (%)
1a	142/33	244/39	5.1	148/26	147/5	243/37	27	6.6
1b	145/37	245/40	2.5	148/26	149/11	244/38	23	6.2
2	142/34	247/40	5.1	145/18	146/12	246/37	21	5.3
4	145/37	248/43	5.1	156/34	149/6	247/40	29	5
6	144/33	249/39	5.1	152/25	148/7	247/36	24	4.8
5	142/35	249/39	3.4	150/23	147/9	246/35	22	5
3	140/37	247/43	5.1	154/34	148/7	246/41	29	5.2
7	143/33	249/38	4.2	156/28	146/7	248/35	24	4.8
16	143/36	249/42	5.1	156/24	149/13	248/40	23	4.9
24	133/34	249/42	6.8	181/42	ND*/0	248/39	33	4.9

Ejemplos de comparación: los experimentos de poliesterificación de Ref 1 a 4 se llevan a cabo solo con catalizadores principales. Estos catalizadores se introdujeron en la etapa 1 o en la etapa 2. Las Ref 5 a 13 se efectúan con una fuente de fósforo. La fuente de fósforo puede ser un fosfinito como Hostonox P-EPQ (PEPQ) o un fosfito como Irganox 168 (IRG 168). También se evaluó el ácido carboxietilfosfínico (CEPA). Como se describe en la siguiente tabla, las mejoras de tiempo de reacción total (sum) son bastante limitadas.

Ejemplo	Catalizador	IS	Fósforo	IS	DE (min)	PC (min)	Sum (min)
ref 1	Ti(OBu) ₄	1	ninguno	“-”	90	80	170
ref 2	Sb ₂ O ₃	1	ninguno	“-”	90	80	170
ref 3	Ti(OBu) ₄	2	ninguno	“-”	105	76	181
ref 4	Sb ₂ O ₃	2	ninguno	“-”	105	84	189
ref 5	Ti(OBu) ₄	2	P-EPQ	1	100	113	213

ES 2 768 928 T3

ref 6	Ti(OBu) ₄	2	CEPA	1	95	89	184
ref 7	Sb ₂ O ₃	2	P-EPQ	1	100	89	189
ref 8	Sb ₂ O ₃	2	CEPA	1	95	90	185
ref 9	Ti(OBu) ₄	1	P-EPQ	1	90	113	203
ref 10	Ti(OBu) ₄	2	CEPA	2	95	67	162
ref 11	Ti(OBu) ₄	2	P-EPQ	2	100	77	177
ref 12	Ti(OBu) ₄	2	IRG 168	2	105	71	176
ref 13	Ti(OBu) ₄	2	IRG 168	1	97	87	184

Ejemplos de comparación: los experimentos de poliesterificación de Ref 14 a 20 se realizaron con los cocatalizadores citados (acetatos de Zn y Co). Estos cocatalizadores se introdujeron en la etapa 1 o en la etapa 2. Como se describe en la tabla siguiente, el tiempo de reacción total se mejora especialmente para el cocatalizador de cinc pero la calidad general del poliéster obtenido es bastante pobre (intenso amarilleo y baja viscosidad).

5

Ejemplo	Catalizador	IS	Fósforo	IS	DE (min)	PC (min)	Sum (min)
Ref 14	Sb ₂ O ₃	2	Co(OAc) ₂	1	100	58	158
Ref 15	Ti(OBu) ₄	2	Co(OAc) ₂	1	100	57	157
Ref 16	Ti(OBu) ₄	1	Co(OAc) ₂	1	85	58	143
Ref 17	Sb ₂ O ₃	1	Co(OAc) ₂	1	95	60	155
Ref 18	Ti(OBu) ₄	1	Zn(OAc) ₂	1	90	56	146
Ref 19	Sb ₂ O ₃	1	Zn(OAc) ₂	1	90	50	140
Ref 20	Ti(OBu) ₄	2	Zn(OAc) ₂	1	90	52	142

REIVINDICACIONES

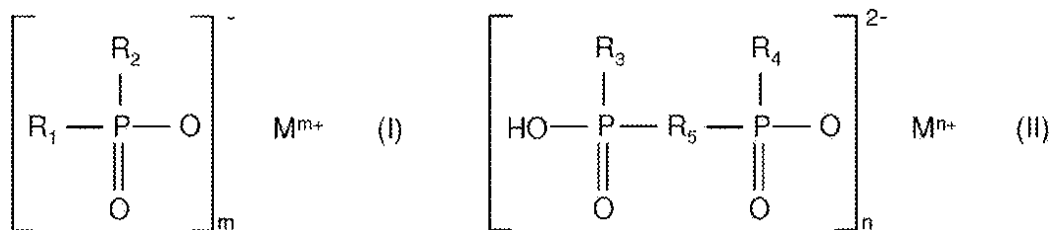
1. Composición de catalizador para un procedimiento de fabricación de poliéster, que comprende un catalizador de titanio y/o un catalizador de antimonio como catalizador principal, y o

(i) por lo menos un cocatalizador A, o

5 (ii) por lo menos un cocatalizador B y por lo menos un cocatalizador C, o

(iii) una combinación de por lo menos un cocatalizador A, por lo menos un cocatalizador B y por lo menos un cocatalizador C, y en la que

el cocatalizador A se selecciona del grupo que consiste en compuestos de fórmula (I) y (II)



10 en la que

R₁, R₂, R₃ y R₄ son independientemente unos de otros alquilo de C₁ a C₆ lineal o ramificado, saturado o insaturado y/o restos arilo y pueden ser iguales o diferentes unos de otros, y

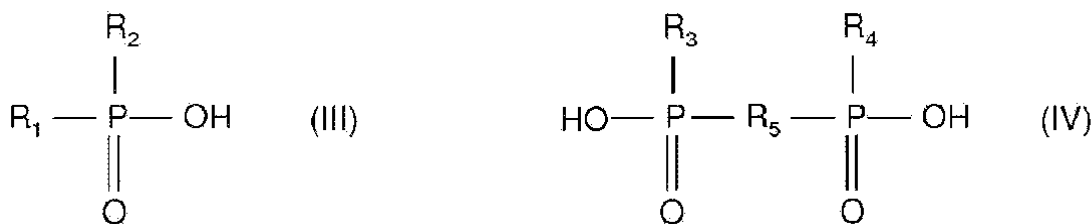
R₅ es un alquileno de C₁ a C₁₂ lineal o ramificado, saturado o insaturado, arileno de C₆ a C₁₈, alquil de C₆ a C₁₈-arileno o arilalquileno de C₆ a C₁₈,

15 M se selecciona del grupo que consiste en iones aluminio, cobalto y cinc,

m es 2, 3 o 4, y

n es 1 o 2, y

el cocatalizador B se selecciona del grupo de los compuestos de fórmula (III) y (IV)



20 en la que

R₁, R₂, R₃ y R₄ son independientemente unos de otros alquilo de C₁ a C₆ lineal o ramificado, saturado o insaturado y/o restos arilo y pueden ser iguales o diferentes unos de otros, y

R₅ es un alquileno de C₁ a C₁₂ lineal o ramificado, saturado o insaturado, arileno de C₆ a C₁₈, alquil de C₆ a C₁₈-arileno o arilalquileno de C₆ a C₁₈, y

25 el cocatalizador C se selecciona del grupo de una sal metálica, un hidróxido metálico o un compuesto de organilo metálico, por lo que el metal de dicha sal metálica, hidróxido metálico o compuesto de organilo metálico se selecciona del grupo de aluminio, cobalto y cinc.

2. Composición de catalizador según la reivindicación 1, que comprende

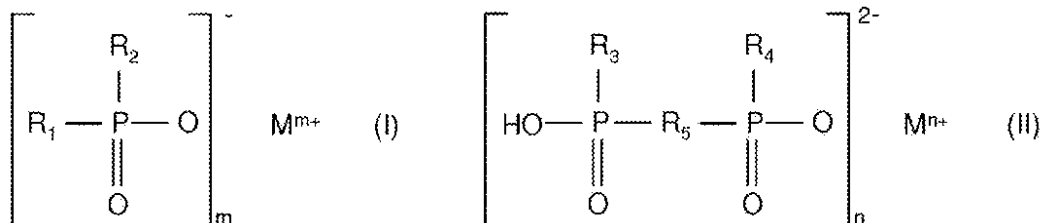
un catalizador de titanio y/o un catalizador de antimonio como catalizador principal, y

30 por lo menos un cocatalizador A, y

opcionalmente cocatalizador C.

3. Composición de catalizador según la reivindicación 1 o 2, en la que cocatalizador A se selecciona del grupo que

consiste de compuestos de fórmula (I) y (II)



en la que

- 5 R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son independientemente unos de otros, alquilo de C_1 a C_6 lineal o ramificado, saturado o insaturado y/o restos arilo y pueden ser iguales o diferentes unos de otros, y
- R_5 es un alquileno de C_1 a C_{12} lineal o ramificado, saturado o insaturado, arileno de C_6 a C_{18} , alquil de C_6 a C_{18} -arileno, o arilalquileno de C_6 a C_{18} .
- M se selecciona del grupo que consiste en iones cinc,
- m es 2, 3 o 4, y
- 10 n es 1 o 2.
4. Composición de catalizador según la reivindicación 1, que comprende
- un catalizador de titanio y/o un catalizador de antimonio como catalizador principal, y
- por lo menos un cocatalizador B y por lo menos un cocatalizador C.
5. Composición de catalizador según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el cocatalizador C se selecciona del grupo que consiste en acetato de cinc, cloruro de cinc, nitrato de cinc, sulfato de cinc, cloruro de aluminio, hidróxido de aluminio, acetato de aluminio, hidroxiclорuro de aluminio, acetato de cobalto, nitrato de cobalto, cloruro de cobalto, acetilacetato de cobalto, naftenato de cobalto, hidróxido de cobalto, salicato de cobalto, y combinaciones de los mismos, preferentemente acetato de cinc, cloruro de cinc, nitrato de cinc, sulfato de cinc, lo más preferentemente acetato de cinc.
- 20 6. Composición de catalizador según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que en los compuestos de fórmula (I), (II), (III) y (IV) R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son independientemente unos de otros restos alquilo de C_1 a C_6 lineal o ramificado, saturado o insaturado o fenilo y pueden ser iguales o diferentes unos de otros.
7. Composición de catalizador según la reivindicación 7, en la que en los compuestos de fórmula (I), (II), (III) y (IV) R_1 y R_2 son independientemente unos de otros metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, terc-butilo, n-pentilo y/o fenilo.
- 25 8. Composición de catalizador según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que en los compuestos de fórmula (II) y (IV) R_5 se selecciona del grupo que consiste en metileno, etileno, n-propileno, isopropileno, n-butileno, terc-butileno, n-pentileno, n-octileno, n-dodecileno, fenileno, metilfenileno, etilfenileno, terc-butilfenileno, metilnaftileno, etilnaftileno, terc-butilnaftileno, fenilmetileno, feniletileno y fenilbutileno.
- 30 9. Composición de catalizador según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el cocatalizador B es ácido dietilfosfínico y
- el cocatalizador C se selecciona del grupo que consiste en acetato de cinc, cloruro de cinc, nitrato de cinc, sulfato de cinc, preferentemente acetato de cinc.
- 35 10. Composición de catalizador según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el cocatalizador A es dietilfosfinato de cinc.
11. Composición de catalizador según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que en la composición comprende un disolvente D seleccionado del grupo que consiste en alcoholes monovalentes, divalentes y polivalentes.
- 40 12. Composición de catalizador según la reivindicación 11, en la que el disolvente D se selecciona del grupo que consiste en etanol, propanol, isopropanol, butanol, preferentemente n-butanol, etilenglicol, propilenglicol, isopropilenglicol, butilenglicol, 1-metilpropilenglicol, pentilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 2-etilhexanol y combinaciones de los mismos, preferentemente se selecciona del grupo que consiste en n-butanol y etilenglicol o una mezcla de los mismos.

13. Composición de catalizador según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en ausencia de un compuesto carboxi como compuesto de partida del procedimiento de fabricación de poliéster.

14. El uso de una composición de catalizador según cualquiera de las reivindicaciones anteriores para la producción de un poliéster, preferentemente de poli(tereftalato de etileno).