



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 311 031**

51 Int. Cl.:  
**B01J 31/00** (2006.01)  
**B01J 31/02** (2006.01)  
**B01J 31/12** (2006.01)  
**B01J 31/18** (2006.01)  
**C08G 63/85** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01988356 .0**  
96 Fecha de presentación : **27.12.2001**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1360003**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.11.2003**

54 Título: **Composición catalizadora y proceso asociado.**

30 Prioridad: **24.01.2001 US 770116**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.02.2009**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.02.2009**

73 Titular/es:  
**E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY**  
**1007 Market Street**  
**Wilmington, Delaware 19898, US**

72 Inventor/es: **Duan, Jiwen, F.**

74 Agente: **Torner Lasalle, Elisabet**

ES 2 311 031 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 catalizadora y proceso asociado.

**5 Campo de la invención**

Esta invención trata sobre una composición formada esencialmente de tetrahidrocarbiloóxido de titanio, un glicol, un compuesto de fósforo y, de forma opcional, agua, y sobre un proceso para la fabricación de poliéster.

**10 Antecedentes de la invención**

Los poliésteres como, por ejemplo, el tereftalato de polietileno, el tereftalato de politrimetileno y el tereftalato de polibutileno, que generalmente reciben el nombre de "tereftalatos de polialquileno", son un tipo importante de polímeros industriales. Se utilizan ampliamente en aplicaciones relacionadas con las fibras, las películas y los moldeados.

15 Los poliésteres se pueden fabricar por transesterificación de un éster como el dimetil tereftalato (DMT) con un glicol, seguido de policondensación o por esterificación directa de un ácido como el ácido tereftálico (TPA) con un glicol seguido por una reacción de policondensación. Se utiliza un catalizador para catalizar las reacciones de esterificación, transesterificación y/o policondensación.

20 Por ejemplo, se puede fabricar un poliéster inyectando una mezcla viscosa de TPA y un glicol a unos 80°C en un esterificador. Se forman oligómeros lineales con un grado de polimerización menor de 10 en uno o dos esterificadores a temperaturas de 240°C a 290°C. A continuación el oligómero se polimeriza en uno o dos pre-polimerizadores y seguidamente en un polimerizador final o un finalizador a temperaturas desde 250°C a 300°C. La esterificación del TPA está catalizada por los grupos carboxilo del ácido.

30 A menudo se utiliza antimonio para la reacción de polimerización o policondensación. En la fabricación a nivel comercial, el antimonio se utiliza principalmente en tres formas, óxido de antimonio ( $Sb_2O_3$ ), glicolato de antimonio y acetato de antimonio. Sin embargo, el antimonio forma complejos de antimonio insolubles que obturan las hiladoras en el proceso de hilado de la fibra, lo que lleva a frecuentes paros para limpiar las hiladoras de los precipitados de compuestos de antimonio. Los catalizadores basados en antimonio también se hallan bajo una creciente presión medioambiental y de regulación, especialmente en las aplicaciones en que se ponen en contacto con alimentos.

35 Los catalizadores de titanio se pueden utilizar en reacciones de esterificación, transesterificación y policondensación. Por ejemplo, se sabe que los titanatos orgánicos, como los titanatos de tetraisopropilo y tetra n-butilo, son catalizadores de policondensación eficaces para la fabricación de tereftalatos de polialquileno. Sin embargo, los catalizadores de titanio tienden a hidrolizar en contacto con el agua, formando compuestos oligoméricos insolubles en glicol, que pueden perder la actividad catalítica. Además, los poliésteres fabricados a partir de un titanato orgánico generan una decoloración amarillenta.

40 Se ha demostrado que el glicolato de titanio, fabricado a partir de glicol y titanato de tetraalquilo, es útil como catalizador de policondensación. Por ejemplo, JP57038817, SU602503, JP50016796, JP49057092, JP4003395 y JP45004051 revelan una disolución de glicolato de titanio para la polimerización de poliéster. US3121109 también revela la utilización de un glicolato de titanio como catalizador en presencia de 2-20 partes de agua por parte de titanio. Sin embargo, tanto los glicolatos de titanio como el glicolato de titanio que contiene agua reaccionan en presencia de aire para formar sólidos, convirtiéndose por tanto en insolubles. Ver también JP07207010, US5106944 y US5017680, que revelan una disolución de catalizador de titanio fabricada a partir de titanato de tetraalquilo titanio y una sal. Estas disoluciones catalizadores de titanio estabilizadas por estas sales metálicas son estables en aire, pero forman sólidos o geles cuando se exponen al agua y a continuación al aire. Esos sólidos pueden atascar boquillas de inyección, tuberías u otros equipamientos en el proceso de fabricación del poliéster provocando interrupciones en la fabricación.

50 Así pues, hay una creciente necesidad para el desarrollo de un catalizador que sea estable en aire, agua, o ambos, que sea eficiente, produzca un polímero con una coloración reducida, exhiba una buena actividad catalítica, no atasque el equipo del proceso, y sea respetuoso con el medio ambiente.

55 Una ventaja de la composición catalizadora de la presente invención es que la composición no precipita durante un periodo de almacenamiento prolongado o cuando se utiliza en equipos de proceso que contengan aire. Otras ventajas se harán más evidentes cuando se revele la invención en detalle a continuación.

**60 Breve exposición de la invención**

Un primer ejemplo de realización de la invención proporciona una composición que puede utilizarse para la fabricación de un poliéster. La composición consiste esencialmente de un tetrahidrocarbiloóxido de titanio, un glicol, un compuesto de fósforo y, de forma opcional, agua.

65 Otro ejemplo de realización de la invención proporciona un proceso que puede utilizarse para la fabricación de un poliéster. El proceso comprende la puesta en contacto, en presencia de una composición de un catalizador, de un compuesto carbonilo y un alcohol en el cual la composición es la del primer ejemplo de realización de la invención.

**Descripción detallada de la invención**

De acuerdo con el primer ejemplo de realización de la invención, se proporciona una composición que consiste esencialmente en tetrahidrocarbiloóxido de titanio, un glicol, un compuesto de fósforo y, de forma opcional, agua, en la cual dicho compuesto de fósforo se selecciona de entre el grupo consistente en un ácido polifosfórico o una de sus sales, un ácido pirofosfórico o una de sus sales, un ácido pirofosforoso o una de sus sales, y combinaciones de dos o más de estos compuestos.

Los tetrahidrocarbiloóxidos de titanio, que aquí también reciben el nombre de titanatos de tetraalquilo, son fácilmente asequibles y efectivos. Algunos ejemplos de tetrahidrocarbiloóxidos de titanio apropiados incluyen aquellos que tienen la fórmula  $Ti(OR)_4$ , donde cada R se selecciona individualmente de entre los grupos alquilo, cicloalquilo, alcarilo y radical hidrocarbilo que contengan de 1 hasta unos 30, preferiblemente de 2 a unos 18, y más preferiblemente de 2 a 12 átomos de carbono por radical y cada R puede ser igual o distinto. Se prefieren especialmente los tetrahidrocarbiloóxidos de titanio en los cuales el grupo hidrocarbilo contiene de 2 hasta unos 12 átomos de carbono por radical que son radicales alquilo lineales o ramificados ya que son relativamente baratos, más fácilmente asequibles, y eficaces para fabricar la disolución. Los tetrahidrocarbiloóxidos de titanio apropiados incluyen, pero no están limitados a, 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 estos compuestos. Los tetrahidrocarbiloóxidos de titanio son suficientemente conocidos por aquellos con experiencia en el campo de la técnica. Ver, por ejemplo, las Patentes US números 6,066,714 y 6,166,170, la descripción de las cuales se incorpora aquí como referencia. Algunos ejemplos de compuestos de titanio que se pueden adquirir comercialmente incluyen, pero no están limitados a, TYZOR<sup>®</sup>TPT y TYZOR<sup>®</sup>TBT (tetra isopropil titanato y tetra n-butil titanato respectivamente) que se pueden adquirir de E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, USA.

El glicol puede ser alquilenglicol, un polialquilenglicol o un alcohol alcoxilado, o una combinación de dos o más de estos compuestos. Algunos ejemplos de glicoles apropiados incluyen, pero no están limitados a, etilenglicol, propilenglicol, isopropilenglicol, butilenglicol, 1-metil propilenglicol, pentilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, y combinaciones de dos o más de estos compuestos. El glicol que se prefiere en la actualidad es el etilenglicol.

Cualquier compuesto de fósforo que se pueda utilizar con un catalizador que contenga titanio se puede usar en la invención para fabricar una solución soluble. Algunos ejemplos de compuestos de fósforos apropiados incluyen, pero no están limitados a, un ácido polifosfórico o una de sus sales, un ácido pirofosfórico o una de sus sales, un ácido pirofosfórico o una de sus sales, y combinaciones de dos o más de estos compuestos. El ácido polifosfórico puede tener la fórmula  $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$  donde  $n \geq 2$ . La sal puede ser una sal metálica alcalina, una sal metálica alcalinotérrica, una sal de amonio o una combinación de dos o más de estos compuestos.

Algunos ejemplos ilustrativos de compuestos de fósforo apropiados incluyen, pero no están limitados a, tripolifosfato de potasio, tripolifosfato de sodio, tetrafosfato de potasio, pentapolifosfato de sodio, hexapolifosfato de sodio, o combinaciones de dos o más de estos compuestos. El compuesto de fósforo que se prefiere actualmente es el tripolifosfato de potasio.

La composición puede contener titanio en un rango de desde alrededor de 0.0001% hasta alrededor del 10% mientras que la composición es sustancialmente estable en aire y agua, preferiblemente del 0.01% al 10%, y más preferiblemente del 0.1% al 8% en peso. La composición puede contener fósforo de tal forma que la razón molar P/Ti se encuentre en un rango de alrededor de 0.0001:1 hasta alrededor de 20:1, preferiblemente alrededor de 0.01:1 hasta alrededor de 10:1, y más preferiblemente desde 0.2:1 a 1:1. El agua y el disolvente, si están presentes, pueden formar el resto de la composición. El término "sustancialmente estable" quiere decir que sea soluble en agua en presencia de aire u oxígeno durante al menos 1 día a temperatura ambiente.

El compuesto de titanio, el glicol y el compuesto de fósforo se pueden combinar mediante cualquiera de los métodos conocidos por aquellos con experiencia en el campo de la técnica, bajo unas condiciones apropiadas que sean eficaces para la fabricación de la composición o de un producto de reacción. Las condiciones pueden incluir una temperatura en el rango de desde alrededor de 0°C hasta alrededor de 200°C, preferiblemente alrededor de 50°C hasta alrededor de 120°C, y más preferiblemente de 50°C hasta 80°C, bajo una presión que pueda acomodar el rango de temperatura y durante un período de tiempo suficiente para fabricar la composición del producto de reacción.

El compuesto de titanio, el glicol y el compuesto de fósforo se pueden combinar en cualquier orden. Se prefiere que el compuesto de fósforo se disuelva primero en un glicol para fabricar una disolución. A continuación, se añade el compuesto de titanio a la disolución. Si se desea, se puede favorecer la combinación de los compuestos mediante el mezclado, por ejemplo mediante agitación mecánica. Generalmente cuando un compuesto de titanio se combina con la solución glicol/fósforo, se genera calor, lo que indica algún tipo de reacción entre ellos. Sin querer estar atados a la teoría, uno de los principales productos de reacción es probablemente glicolato de titanio, que se encuentra complejado con el compuesto de fósforo.

La composición de la invención puede fabricarse en el mismo lugar donde vaya a ser utilizada, por ejemplo, para la polimerización de un ácido y un alcohol. También puede fabricarse en otro lugar, opcionalmente a concentraciones altas de titanio o de sólidos totales, y transportada al lugar donde debe ser utilizada. También puede fabricarse en otra planta o localización a una concentración más alta.

## ES 2 311 031 T3

5 Cuando la composición es un producto de reacción del compuesto de titanio, glicol y el compuesto de fósforo, el producto de reacción puede utilizarse tal como se ha obtenido sin purificación. Si se desea, también puede purificarse mediante cualquiera de los métodos conocidos por aquellos con experiencia en el campo de la técnica. Por ejemplo, la disolución de titanato de tetraisoproilo/glicol/tripolifosfato de potasio se puede calentar entre 40°C y 200°C, preferiblemente entre 60°C y 120°C, para eliminar y condensar el alcohol isopropílico.

10 La composición de la invención es preferiblemente sustancialmente soluble en un disolvente. El término “sustancialmente” quiere decir más que trivial. Se prefiere que la composición sea completamente soluble en el disolvente. Sin embargo, una porción sustancial de la composición puede también suspenderse o dispersarse en el disolvente.

15 Cualquier disolvente que pueda disolver de forma sustancial la composición de catalizador revelada anteriormente puede utilizarse en la presente invención. El disolvente preferido en la actualidad es el agua o un alcohol como un alquilenglicol, un polialquilenglicol o un alcohol alcoxlado, o una combinación de dos o más de estos compuestos. El disolvente más preferido es el alquilenglicol.

20 La composición que consiste esencialmente de, o que se ha fabricado mediante la combinación de, un compuesto de tipo tetrahidrocarbilo de titanio, un glicol, un compuesto de fósforo, y opcionalmente agua puede contener alrededor del 0.001% hasta alrededor del 8% de titanio y alrededor del 92% hasta alrededor del 99.999% de glicol, o alrededor del 0.001% hasta alrededor del 8% de titanio y alrededor del 0% hasta alrededor del 60% de agua, y alrededor del 40% hasta alrededor del 99.999% de glicol.

25 De acuerdo a otro ejemplo de realización de la invención, se proporciona un proceso que se puede utilizar para la fabricación de un éster o un poliéster. El proceso comprende la puesta en contacto, en presencia de una composición de catalizador, de un compuesto carbonilo y un alcohol en condiciones suficientes para que se produzca un polímero. La composición es la del primer ejemplo de realización de la invención.

30 De acuerdo con la invención, se puede utilizar cualquier compuesto carbonílico que, combinado con un alcohol, pueda producir un éster o un poliéster. Tales compuestos carbonilos incluyen, pero no están limitados a, ácidos, ésteres, amidas, anhídridos ácidos, haluros ácidos, sales de oligómeros o polímeros de ácido carboxílico que tengan unidades de repetición derivadas a partir de un ácido, o combinaciones de dos o más de estos compuestos. Los ácidos que se prefieren en la actualidad son ácidos orgánicos como un ácido carboxílico o una de sus sales.

35 Un proceso preferido para la fabricación de un éster o un poliéster comprende, consiste esencialmente en, o consiste en la puesta en contacto de un medio de reacción con la composición del catalizador revelada anteriormente. El medio de reacción puede contener, consistir esencialmente en, o consistir en un alcohol y bien (1) un ácido orgánico, una de sus sales, uno de sus ésteres, o una combinación de ellos o (2) un oligómero que tiene unidades de repetición derivadas a partir de un ácido o un éster orgánico.

40 El ácido orgánico o su éster pueden tener la fórmula  $R^2COOR^2$  donde cada  $R^2$  puede ser de forma independiente (1) hidrógeno, (2) un radical hidroxilo que tiene un grupo ácido carboxílico en el extremo, o (3) un radical hidroxilo en el cual cada radical tiene de 1 hasta alrededor de 30, preferiblemente desde unos 3 hasta unos 15 átomos de carbono por radical que pueden ser radicales alquilo, alqueno, arilo, alcarilo, aralquilo, o combinaciones de dos o más de ellos. El ácido orgánico o su éster preferidos actualmente tienen la fórmula  $R^2O_2CACO_2R^2$  en la cual A es un grupo alqueno, un grupo arileno, un grupo alqueno, o combinaciones de dos o más de ellos y  $R^2$  es el mismo que se ha mostrado anteriormente. Cada A tiene desde 2 hasta unos 30, preferiblemente desde unos 3 hasta unos 25, más preferiblemente desde unos 4 hasta unos 20, y aún más preferiblemente desde 4 hasta unos 15 átomos de carbono por grupo. Algunos ejemplos de ácidos orgánicos apropiados incluyen, pero no están limitados a, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido naftálico, ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico, ácido glutárico, ácido acrílico, ácido oxálico, ácido benzoico, ácido maleico, ácido propenoico, y combinaciones de dos o más de ellos. El diácido orgánico que se prefiere en la actualidad es el ácido tereftálico ya que los poliésteres producidos a partir de ellos tienen un amplio rango de aplicaciones industriales. Algunos 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, sal sódica del éster bis-glicolato de 5-sulfo isoftalato, y combinaciones de dos o más de los mismos.

55 Cualquier alcohol que pueda esterificar un ácido para producir un éster o poliéster puede ser utilizado en la presente invención. El alcohol preferido en la actualidad es un alquilenglicol de fórmula  $(OH)_nA(OH)_n$  donde A y n son tal como se ha revelado anteriormente. Algunos ejemplos de alcoholes apropiados incluyen, pero no están limitados a, etanol, propanol, isopropanol, butanol, etilenglicol, propilenglicol, isopropilenglicol, butilenglicol, 1-metil propilenglicol, pentilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 2-etil hexanol, y combinaciones de dos o más de estos compuestos. El alcohol más preferido en la actualidad es un alquilenglicol, como etilenglicol ya que los poliésteres fabricados a partir de éste tienen un amplio rango de aplicaciones industriales.

65 El oligómero de un compuesto carbonilo como TPA y un alcohol generalmente tiene un total de desde unas 2 hasta unas 100, preferiblemente desde unas 2 a unas 20 unidades de repetición derivadas de un compuesto carbonílico y un alcohol.

La puesta en contacto de un compuesto carbonílico y un alcohol en presencia de un catalizador se puede llevar a cabo mediante cualquier método que se considere apropiado.

## ES 2 311 031 T3

Las condiciones apropiadas para llevar a cabo la fabricación de un éster o un poliéster pueden incluir una temperatura en el rango de desde unos 150°C hasta unos 500°C, preferiblemente desde unos 200°C hasta unos 300°C y más preferiblemente desde unos 250°C hasta unos 300°C bajo una presión en el rango desde unos 0.0001 hasta alrededor de 1 atmósfera durante un período de tiempo de desde unas 0.2 hasta unas 20, preferiblemente desde unas 0.3 hasta unas 15, y más preferiblemente desde unas 0.5 hasta unas 10 horas.

La razón molar del alcohol al compuesto carbonílico puede ser cualquier razón mientras que la razón pueda llevar a cabo la fabricación de un éster o un poliéster. Generalmente la razón puede estar en el rango de desde alrededor de 1:1 hasta alrededor de 10:1, preferiblemente desde alrededor de 1:1 hasta alrededor de 5:1, y más preferiblemente desde 1:1 hasta 4:1.

El catalizador, expresado como Ti, puede estar presente en un rango de desde alrededor de 0.0001 hasta alrededor de 30,000 partes por millón en peso (ppmp) del medio que contiene el compuesto carbonílico y el alcohol, preferiblemente de desde unas 0.001 hasta unas 1,000 ppmp, y más preferiblemente de 1 a 100 ppmp. También puede haber otros ingredientes que mejoren la estabilidad o el funcionamiento del catalizador.

La composición de catalizador puede utilizarse para fabricar ésteres o poliésteres mediante el uso de cualquiera de las técnicas convencionales en estado sólido o fundido. La composición de catalizador también es compatible con catalizadores convencionales de esterificación, transesterificación, y policondensación como, por ejemplo, manganeso, cobalto, y/o sales de zinc, que pueden introducirse en el proceso de fabricación al mismo tiempo o después de la introducción de otros catalizadores de esterificación.

### Ejemplos

Se proporcionan los siguientes Ejemplos para ilustrar de forma adicional la invención, y no pretenden limitar de ningún modo el alcance de la invención. Todos los productos TYZOR<sup>®</sup> que aparecen en los ejemplos se obtuvieron de DuPont, Wilmington, Delaware, USA.

#### Ejemplo 1

Este ejemplo muestra la preparación de la composición de la invención y que la composición de la invención es estable al aire durante un período prolongado de tiempo.

Se añadió tripolifosfato de potasio (KTPP; 17 g) a etilenglicol (807.5 g) en un matraz abierto seguido de calentamiento a 60°C en 40 minutos para disolver completamente el KTPP para obtener una disolución. Se añadió lentamente TYZOR<sup>®</sup>TPT (titanato de tetraisopropilo; TPT; 161.5 g) a la disolución para fabricar una disolución de color claro que pesaba 982.9 g, con una pérdida de 3.1 g (peso teórico, 986 g). La solución clara se calentó a 100°C durante una hora, el peso de la solución clara disminuyó hasta 868.4 g, y a 839.1 g después de 2 horas a 100°C, debido principalmente a la evaporación del alcohol isopropílico y del etilenglicol.

En otro experimento separado, se mezclaron etilenglicol (34.754 g) y KTPP (0.498 g) en un matraz de vidrio abierto y la mezcla resultante se calentó a 60°C con agitación hasta que el KTPP se disolvió para obtener una disolución glicol/KTPP. Se añadió TPT (4.748 g) a la disolución glicol/KTPP para fabricar una disolución titanio/glicol/KTPP, que era de color claro, no tenía sólidos, y contenía alrededor del 2.0% de titanio que tenía una razón molar P/Ti de 0.2.

Una porción de la solución de titanio/glicol/KTPP se colocó en otro matraz de vidrio abierto bajo una campana para acelerar la exposición al aire a temperatura ambiente (alrededor de 25°C) y se mantuvo clara después de 1 día.

Una porción (10.57 g) de la disolución de titanio/glicol/KTPP se mezcló con agua (2.87 g) en otro matraz de vidrio abierto, y la disolución acuosa resultante era clara sin sólidos.

La solución acuosa se puso en un matraz de vidrio abierto bajo una campana para acelerar la exposición al aire a temperatura ambiente, y la disolución se mantuvo clara durante 1 día. Sin el KTPP, la disolución titanio/glicol, si no estaba en un contenedor sellado, reaccionaba con oxígeno o con el aire para formar sólidos después de la exposición al aire durante 2 horas o más. Sin el KTPP, la disolución de titanio/glicol era soluble en agua si el contenido de titanio era menor de 0.8% en peso. La disolución se volvió insoluble si el contenido de titanio era mayor del 0.8%.

#### Ejemplo 2

Este ejemplo muestra que la composición de la invención es estable al aire durante un periodo de tiempo prolongado.

Se mezclaron etilenglicol (28.015 g) y KTPP (2.489 g) en un matraz de vidrio abierto para formar una mezcla, que se calentó a 60°C y se agitó hasta que el KTPP se disolvió para obtener una disolución KTPP/glicol. Se añadió TPT (9.496 g) a la disolución glicol/KTPP para fabricar una disolución titanio/glicol/KTPP, que era semi-transparente, no tenía sólidos, y contenía alrededor del 4.0% de titanio, con una razón molar P/Ti de 0.5.

## ES 2 311 031 T3

Una porción de la solución titanio/glicol/KTPP se puso en otro matraz de vidrio abierto bajo una campana como en el Ejemplo 1, y se mantuvo semi-transparente.

5 Una porción (7.30 g) de la solución de titanio/glicol/KTPP se mezcló con agua (2.83 g) en otro matraz de vidrio abierto y la disolución acuosa resultante era más transparente y sin sólidos. La disolución acuosa se colocó en un matraz de vidrio abierto bajo una campana como en el Ejemplo 1 y se mantuvo igual después de 1 día.

### Ejemplo comparativo 3

10 Este ejemplo ilustra que una solución de titanio/glicol atascó una boquilla de inyección y una tubería de proceso en un proceso de fabricación continuo de poliéster de una planta piloto con una producción total de 56.7 kg/hora. El proceso de fabricación de poliéster es un proceso convencional bien conocido por aquellos con experiencia en el campo de la técnica y la descripción de los cuales se omite aquí en interés de la brevedad.

15 Se añadió etilenglicol (179 kg) a un tanque de mezcla seguido de la adición de 1.068 kg de TPT, mientras se agitaba para producir una disolución clara de titanio/glicol que contenía un 0.1% de titanio. La disolución se bombeó a un tanque de alimentación, que tenía una boquilla de inyección y una tubería, desde el cual se inyectó a una velocidad de 8.6 ml/min a una línea de oligómero del proceso de fabricación de poliéster.

20 Después de 1 día, la disolución en el tanque de alimentación formó sólidos y se volvió turbia, ya que el tanque de alimentación y la tubería de inyección no estaban libres de aire. Después de 3 días, la boquilla de inyección y la tubería quedaron obstruidas por los sólidos. Ello forzó que el proceso tuviera que detenerse.

### Ejemplo 4

25 Este ejemplo ilustra que la composición de la invención no atascó la boquilla de inyección y la tubería en un proceso de fabricación de poliéster.

30 Se añadieron etilenglicol (8.12 kg) y KTPP (0.30 kg) a un tanque mezclador para fabricar una mezcla que se agitó durante 1 hora a 60°C para obtener una solución de KTPP/glicol, a la cual se añadió 1.13 kg de TPT para fabricar 9.5 kg de una disolución concentrada de titanio/KTPP/glicol que contenía alrededor de 2.0% de Ti. La disolución concentrada se mezcló con 181.4 kg de etilenglicol en un tanque mezclador a temperatura ambiente para producir una disolución clara y diluida de titanio/KTPP/glicol que contenía un 0.1% de titanio, con una razón molar P/Ti de 0.5.

35 La solución diluida de titanio/KTPP/glicol se bombeó a continuación al tanque de alimentación y a partir del cual se inyectó, a una velocidad de 8.6 ml/min, a la línea del oligómero tal como se describe en el Ejemplo comparativo 3. No se inyectó antimonio u otro catalizador. Después de 3 días, la disolución en el tanque de alimentación permanecía clara sin contener sólidos. La boquilla de inyección y la tubería también se mantenían limpias. La polimerización continuó, sin adición de antimonio, para producir el tereftalato de polietileno (PET). Este PET contenía un 0.04% de TiO<sub>2</sub> en peso. El polímero era de buena calidad.

40

### Ejemplo 5

45 Este ejemplo muestra otra composición de la invención que contiene un diferente compuesto de fósforo.

Se mezclaron etilenglicol (28.015 g) y pirofosfato de potasio (KPP; 1.68 g) en un matraz de vidrio abierto para formar una mezcla, que se calentó a 60°C y se agitó hasta que el KPP se disolvió para fabricar una disolución de KPP/glicol. Se añadió TPT(2.9 g) a la solución de glicol/KPP para producir una disolución de titanio/KPP/glicol que contenía un 1.5% de titanio con una razón molar P/Ti de 0.5.

50 Una porción (7.3 g) de solución de titanio/glicol/KPP se mezcló con agua (2.83 g) en otro matraz de vidrio abierto para obtener una composición en agua.

55

60

65

# ES 2 311 031 T3

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición que consiste esencialmente en tetrahidrocarbiloóxido de titanio, un glicol, un compuesto de fósforo, y opcionalmente agua, donde dicho compuesto de fósforo se selecciona de entre el grupo que consiste en un ácido polifosfórico o una de sus sales, un ácido pirofosfórico o una de sus sales, un ácido pirofosforoso o una de sus sales, y combinaciones de dos o más de los mismos.
- 10 2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 en la cual dicho tetrahidrocarbiloóxido de titanio tiene la fórmula  $Ti(OR)_4$ , donde cada R es de forma independiente un radical alquilo, un radical cicloalquilo, un radical aralquilo o una combinación de dos o más de ellos, y cada R contiene de 1 a 30 átomos de carbono por radical.
- 15 3. Una composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2 en la cual dicho glicol se selecciona de entre el grupo que consiste en un alquilenglicol, un polialquilenglicol, un glicol alcoxlado, y combinaciones de dos o más de los mismos.
- 20 4. Una composición de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 ó 3 en la cual dicha sal se selecciona de entre el grupo que consiste en una sal de metal alcalino, una sal de metal alcalinotérreo, y una combinación de ellos.
- 25 5. Una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en la cual dicho ácido polifosfórico tiene la fórmula  $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$  y  $n \geq 2$ .
- 30 6. Una composición de acuerdo a la reivindicación 5 en la cual dicho compuesto fosforoso se selecciona de entre el grupo que consiste en tripolifosfato de potasio, tripolifosfato de sodio, tetrapolifosfato de potasio, pentapolifosfato de sodio, hexapolifosfato de sodio, y combinaciones de dos o más de los mismos.
- 35 7. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 en la cual dicho tetrahidrocarbiloóxido de titanio es titanato de tetraisopropilo, dicho glicol es etilenglicol, y dicho compuesto de fósforo es tripolifosfato de potasio.
- 40 8. Un proceso que comprende la puesta en contacto en presencia de un catalizador, un compuesto de carbonilo y un alcohol donde dicho catalizador es una composición tal como se reivindica en las reivindicaciones 1, 2, 3, 6 ó 7.
- 45 9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 8 donde dicho compuesto carbonilo es ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo, ácido isoftálico, ácido naftálico, ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico, ácido glutárico, ácido acrílico, ácido oxálico, ácido benzoico, ácido maleico, ácido propenoico, sal sódica del éster bis-glicolato de 5-sulfo isoftalato, o una combinación de dos o más de los mismos.
- 50 10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9 en el cual dicho alcohol es etanol, propanol, isopropanol, butanol, etilenglicol, propilenglicol, isopropilenglicol, butilenglicol, 1-metil propilenglicol, pentilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 2-etil hexanol, o una combinación de dos o más de los mismos.
- 55
- 60
- 65