

(11) Número de Publicação: **PT 2262846 E**

(51) Classificação Internacional:  
**C08G 63/85** (2013.01)

**(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: **2009.03.23**

(30) Prioridade(s): **2008.03.28 US 72230 P**

(43) Data de publicação do pedido: **2010.12.22**

(45) Data e BPI da concessão: **2013.05.15**  
**132/2013**

(73) Titular(es):

**EQUIPOLYMERS GMBH**  
**BERTHASTRASSE 13 06258 SCHKOPAU DE**

(72) Inventor(es):

**JENS-PETER WIEGNER DE**  
**VOLKMAR VOERCKEL DE**  
**DIETMAR RUNKEL DE**  
**ROLF ECKERT DE**

(74) Mandatário:

**JOSÉ EDUARDO LOPES VIEIRA DE SAMPAIO PT**  
**R DO SALITRE 195 RC DTO 1250-199 LISBOA**

**(54) Epígrafe: NOVO CATALISADOR À BASE DE TITÂNIO QUE APRESENTA UMA ACTIVIDADE EXCELENTE E SELECTIVIDADE EM REACÇÕES DE POLICONDENSAÇÃO**

(57) Resumo:

É REVELADO UM PROCESSO PARA PRODUZIR POLIÉSTERES UTILIZANDO CATALISADORES DE ATRANO DE TITÂNIO. SÃO TAMBÉM REVELADOS PROCESSOS DE PREPARAÇÃO DO CATALISADOR DE ATRANO DE TITÂNIO DA PRESENTE INVENÇÃO. OS CATALISADORES DE ATRANO DE TITÂNIO SÃO ÚTEIS COMO CATALISADORES DE ESTERIFICAÇÃO E/OU DE POLICONDENSAÇÃO, POSSUEM ACTIVIDADE, COR E FORMAÇÃO DE PRODUTOS SECUNDÁRIOS SEMELHANTES ÀS DOS SISTEMAS DE CATALISADORES CONVENCIONAIS, MAS POSSUEM TOXICIDADE E PREOCUPAÇÕES REGULAMENTARES REDUZIDAS.

**Resumo**

**"Novo catalisador à base de titânio que apresenta uma actividade excelente e selectividade em reacções de policondensação"**

É revelado um processo para produzir poliésteres utilizando catalisadores de atrano de titânio. São também revelados processos de preparação do catalisador de atrano de titânio da presente invenção. Os catalisadores de atrano de titânio são úteis como catalisadores de esterificação e/ou de policondensação, possuem actividade, cor e formação de produtos secundários semelhantes às dos sistemas de catalisadores convencionais, mas possuem toxicidade e preocupações regulamentares reduzidas.

## **Descrição**

**"Novo catalisador à base de titânio que apresenta uma actividade excelente e selectividade em reacções de policondensação"**

### **Antecedentes da Invenção**

Poliésteres tais como, por exemplo tereftalato de polietileno, politrimetileno tereftalato e polibutileno tereftalato são uma classe de polímeros industriais importantes. São largamente utilizados em fibras termoplásticas, filmes, e aplicações de moldagem.

Os poliésteres podem ser produzidos por esterificação de um ácido, tal como ácido tereftálico (TPA) com um glicol seguido por policondensação. É utilizado um catalisador para catalisar a policondensação e pode ser utilizado para catalisar a esterificação.

O antimónio é frequentemente utilizado como um catalisador para a reacção de esterificação e de policondensação. Contudo, os catalisadores à base de antimónio estão a ser sujeitos a uma pressão ambiental e controlo regulamentar crescentes, especialmente no contacto com alimentos e aplicações de fibras. Catalisadores à base de antimónio podem também provocar problemas com descoloração cinzenta. Compostos de estanho podem ser também utilizados em reacções de esterificação e de policondensação. Contudo, os catalisadores à base de estanho possuem toxicidade e preocupações regulamentares semelhantes.

Catalisadores à base de titânio isoladamente ou em combinação com outros compostos foram descritos para serem utilizados na preparação de poliésteres na patente US Nº 4,482,700, 4,131,601, 5,302,690, 5,744,571, 5,905,136, e na

WO97/45470. A publicação de patente de invenção US 2005/0009687 descreve a utilização do catalisador de alcóxido de titânio para a polimerização, em particular de ésteres cílicos. Houve alguma preocupação que catalisadores de titânio, quando utilizados nas reacções de esterificação e de policondensação tendem a hidrolisar por contacto com água que forma espécies oligoméricas insolúveis em glicol que perdem actividade catalítica como descrito na US 2005/0215425. Ésteres e poliésteres produzidos utilizando determinados compostos de titânio como catalisadores podem também sofrer de descoloração amarela como descrito na US 4,131,601 e 4,482,700.

Existe a necessidade de um sistema catalítico para a síntese de poliésteres, em particular tereftalato de polietileno e dos seus copoliésteres possuindo actividade catalítica acrescida, nenhum efeito ou apenas um efeito mínimo nas propriedades do poliéster, e preocupações de toxicidade reduzidas.

### **Sumário da Invenção**

Num aspecto, a presente invenção é um catalisador que comprehende um atrano de titânio para ser utilizado na policondensação de ésteres acíclicos de acordo com a reivindicação 1.

Num segundo aspecto, a presente invenção é um processo para fazer um catalisador de atrano de titânio compreendendo: (a) fazer contactar uma solução compreendendo um composto de alcóxido de titânio (IV) e um primeiro solvente com um ácido orgânico; (b) fazer contactar a solução formada no passo (a) com uma trialcanolamina substituída, ou não substituída para formar um catalisador impuro; e (c) purificar o catalisador impuro para formar o catalisador atrano de titânio.

É objecto da presente invenção disponibilizar um catalisador de policondensação para o fabrico de poliésteres acíclicos que possui uma actividade semelhante a sistemas de catalisadores à base de antimónio utilizados no passado, mas com toxicidade e preocupações regulamentares reduzidas. É também um objecto da presente invenção disponibilizar um sistema de catalisador que resulta numa cor inaceitável e formação de produtos secundários durante o processamento de poliésteres acíclicos, quando comparados com sistemas de catalisadores à base de antimónio utilizados habitualmente. Um exemplo de formação de produto secundário é a formação de acetaldeído que é formado durante a produção de resina e regenerada durante o processamento. A maior parte dos catalisadores de titânio possuem elevadas taxas de regeneração de acetaldeído, quando comparados com antimónio, mas os catalisadores da presente invenção disponibilizam uma solução para o problema de acetaldeído regenerado.

### **Descrição Detalhada das Concretizações**

No fabrico de poliésteres acíclicos de elevado peso molecular (tais como tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polibutileno (TBT), tereftalato de politrimetileno (PTT), e naftalato de polietileno (PEN) ocorrem várias reacções principais. A primeira é uma reacção de esterificação, em que um poliácido e um poliol são esterificados. Poliácidos adequados incluem ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido naftalenodicarboxílico; e poliácidos de cadeia longa ramificada, tal como ácido trimesínico, ácido trimelítico, e o seu anidrido. Poliois adequados incluem dietileno glicol, ciclohexanodimetanol, 1,3-propanodiol, 2,2-dimetilpropanodiol-1,3, 1,4-

butanodiol, isossorbido; poliois aromáticos, tais como resorcinol, hidroquinona; e poliois de cadeia longa ramificada, tal como trimetilolpropano e pentaeritritol.

No caso do PET, o poliácido é ácido tereftálico e o poliol é tipicamente etileno glicol.

O passo de esterificação pode ser efectuado sem qualquer catalisador (autocatálise), mas tipicamente, os compostos de antimónio são capazes de esterificar a reacção de esterificação. O passo de esterificação é tipicamente conduzido a uma temperatura acima de 200°C, mais preferencialmente a uma temperatura de 240°C a 270°C, e a uma pressão de 1 a 10 bar. Durante a reacção de esterificação é formada água como produto de reacção. Nalguns casos, o álcool vinílico que isomeriza de uma forma extremamente rápida para acetaldeído é formado como produto secundário.

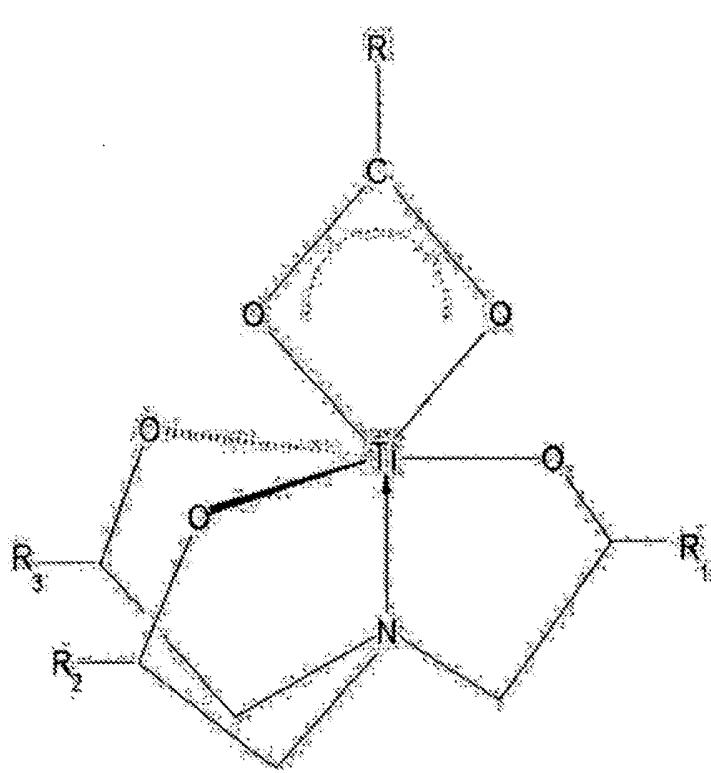
A segunda reacção principal é referida como policondensação que é extremamente importante para o aumento do peso molecular do poliéster. A reacção de policondensação pode incluir duas fases, uma fase de fundido e uma fase no estado sólido.

Tipicamente a fase de fundido do passo de policondensação é conduzida a uma temperatura de cerca de 240°C a 290°C e sob vácuo entre 3 e 0,1 mbar. Tipicamente a fase sólida do passo de policondensação é conduzida a uma temperatura de 190°C a 230°C e pode ser efectuada sob fluxo de azoto, ou sob vácuo entre 3 e 0,1 mbar.

À medida que o peso molecular do polímero aumenta, a reacção de policondensação produz etileno glicol e alguma água. Os compostos de titânio são tipicamente extremamente sensíveis à água, uma vez que sofrem frequentemente hidrólise para produzir espécies de titânio cataliticamente inactivas. Por este motivo, a estrutura do composto de titânio é muito importante do modo a manter a actividade

catalítica durante a reacção de policondensação. Surpreendentemente os catalisadores de atrano de titânio da presente invenção retêm uma actividade catalítica significativa durante ambas as reacções de policondensação. (estado de fundido e estado sólido).

Os atranos são constituídos por dois átomos em testa-de-ponte em ponte com três resíduos atómicos. Quando os átomos em testa de ponte interactuam, um sistema tricíclico (3.3.3.0) é produzido (Vercade et al.; Coordination Chemistry Reviews (1994), 137, 233-295). Nos catalisadores da presente invenção, o atrano é um atrano de titânio que possui a estrutura seguinte:



em que R é H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>26</sub>, arilo, ou hetarilo; R<sub>1</sub> é H, ou metilo, ou etilo, ou etenilo, ou arilo, ou hetarilo; R<sub>2</sub> é H, ou metilo, ou etilo, ou etenilo, ou arilo, ou etarilo e R<sub>3</sub>=H, ou metilo ou etilo, ou etenilo, ou arilo, ou hetarilo.

Nos catalisadores de atrano de titânio da presente invenção, todos os seis locais de coordenação no átomo de titânio estão ocupados. Os quatro locais são ocupados por um primeiro ligando (três ligações regulares e uma ligação dativa) e dois locais são ocupados por um segundo ligando (um regular e uma ligação dativa). O primeiro ligando é uma trialcanolamina substituída, ou não substituída e é preferencialmente trietanolamina, tri-isopropanolamina, ou uma trietanolamina substituída. O segundo ligando é um ácido orgânico. Pode ser utilizado qualquer ácido, mas preferencialmente o ácido é um ácido carboxílico, e mesmo mais preferencialmente o segundo ligando é ácido acético ou ácido propiónico. Os catalisadores de atrano de titânio da presente invenção contêm apenas um átomo de titânio por molécula de modo que não ocorrem significativamente estruturas em ponte com outras moléculas.

Os catalisadores de atrano de titânio da presente invenção são utilizados tanto na fase de fundido e na fase sólida do passo de policondensação a uma concentração de 5 a 250 ppm. O catalisador pode ser adicionado na forma de um pó, neste caso pode ser adicionado ao poliácido e ao poliol (a mistura destes é aqui referida como "pasta") antes da reacção de esterificação. Alternativamente,

uma solução contendo catalisador pode ser preparada compreendendo o catalisador e um poliol adequado, tal como etileno glicol. A solução que contém o catalisador pode ser adicionada à pasta directamente à reacção de esterificação, ou directamente à reacção de policondensação. A forma de adição não é crítica desde que seja evitado o contacto directo com a água especialmente a temperaturas elevadas, antes do catalisador ser adicionado à mistura reacional. O catalisador funciona às mesmas temperaturas e pressões que os catalisadores de antimónio descritos tipicamente no estado da técnica.

Os catalisadores de atrano de titânio da presente invenção podem ser sintetizados utilizando os passos seguintes: primeiro é preparada uma solução alcoólica adicionando um alcóxido de titânio (IV) a um primeiro solvente. Preferencialmente o primeiro solvente é n-butanol. De forma semelhante, se o n-propilato de titânio for o titanato, então 1-propanol é o primeiro solvente preferido; se o iso-propilato de titânio for o titanato, então o álcool isopropílico é o primeiro solvente preferido; se o t-butilato de titânio for o titanato, então t-butanol é o primeiro solvente preferido; se o etilato de titânio for o titanato, então o álcool etílico é o primeiro solvente preferido e etc. A solução alcoólica é preparada sob azoto.

A seguir é adicionado lentamente um ácido orgânico sob azoto à solução alcoólica numa quantidade tal que a razão molar do titanato em relação ao ácido orgânico é de 1:1. Resulta uma solução de um titanato substituído com ácido. Preferencialmente o ácido é um ácido carboxílico. Mais preferencialmente, o ácido carboxílico é o ácido acético. Preferencialmente, o ácido orgânico é adicionado à solução alcoólica a uma temperatura de 20°C a 50°C e à pressão normal.

Seguidamente, uma trialcanolamina substituída, ou não substituída é adicionada lentamente sob azoto à solução de titanato substituído com ácido numa quantidade tal, que a proporção molar do titanato em relação à trialcanolamina é 1:1. Preferencialmente, a trialcanolamina é trietanolamina, tri-isopropanolamina, ou a uma trietanolamina substituída. Preferencialmente, a trialcanolamina é adicionada à solução do titanato modificado com ácido a uma temperatura de 20°C a 50°C e à pressão normal. O resultado é uma mistura compreendendo catalisador impuro na forma de um precipitado

sólido, álcool líquido, e catalisador impuro dissolvido no álcool líquido.

Opcionalmente, o precipitado sólido pode ser separado do resto da mistura, por exemplo, através de filtração, e o catalisador precipitado sólido pode ser então purificado como descrito abaixo. Preferencialmente, contudo, o precipitado sólido é deixado com o resto da mistura e a mistura inteira é purificada como descrito abaixo.

O catalisador impuro é então purificado. Em primeiro lugar, o primeiro solvente é removido através de evaporação sob vácuo, por exemplo, a temperaturas abaixo de 50°C, deixando um precipitado sólidos. O precipitado sólido é então adicionado a um segundo solvente tal como por exemplo, tolueno entre 1 e 50% em peso de catalisador com base no peso do tolueno, e colocado em ebulação para remover substâncias residuais, tais como álcool, éster e traços de água. A suspensão resultante é filtrada a quente, e o bolo de filtração (quente) foi seco e armazenado sob vácuo.

O catalisador de atrano de titânio pode ser utilizado para o fabrico de resinas utilizado para garrafas, filmes fibras, e outras aplicações. O catalisador de atrano de titânio da presente invenção pode ser também utilizado em diferentes processos, tais como por exemplo, os referidos como "high IV processes".

É possível adicionar pequenas quantidades de catalisadores de atrano de titânio aqui descritos aos catalisadores convencionais, tais como os catalisadores à base de antimónio ou de germânio para aumentar a capacidade. Mesmo até 10 ppm de catalisador atrano de titânio (2 ppm de titânio) pode aumentar a policondensação e as taxas de esterificação de modo a aumentar a capacidade.

## **Exemplos**

### Métodos

São utilizados os métodos seguintes nos exemplos.

### Medida da Viscosidade Intrínseca

#### *Preparação da Amostra*

Tritura-se 20 gramas de resina utilizando azoto de líquido como refrigerante. O pó resultante é seco a 100°C durante 2 min. É adicionado solvente (mistura de 50% de ó-diclorobenzeno e 50% de fenol) a 250 mg do pó seco numa quantidade suficiente para resultar numa solução de concentração de 0,5 g/dl. A solução é aquecida a 130°C durante 30 minutos durante a agitação, e depois arrefecida a 25°C. A solução arrefecida resultante é colocada num viscosímetro Schott.

### Medição

As medições são efectuadas com um viscosímetro do tipo Capilar MII Micro-UBBELOHDE Nº 53620 (corresponde a DIN 51562 Parte 2). Número de medidas de tempo de queda é 3. O limite superior aceite para o desvio do tempo de queda é de 0,2%. Tolerância para o limite superior da temperatura: 25°C+0,03k. O cálculo está de acordo com a equação de Billmeyer em dl/g.

### Medição da Cor

#### *Equipamento*

Espectrofotómetro LUCI 100 (Dr. Lange GmbH) com o software Spectral QC

Gama espectral: 380–720 nm

Princípio: reflexão difusa, d/8°

Cuvette: 34 mm, altura 25 mm

Dimensão da medida: 10 mm

Iluminância: luz do dia D65/10

Referência:

Padrões negros e brancos (LZM 128)

O equipamento é utilizado, quando os padrões de referência atingem os valores de XYZ seguintes. Com uma maior variação, é necessário um novo passo de calibração no LUCI 100

	Negro	Branco
X	3,75±0,02	93,97±0,02
Y	3,97±0,02	99,21±0,02
Z	4,36±0,02	106±0,02

Procedimento:

A amostra é medida na forma de peletes. A cuvette tem de ser limpa e é cheia pelo menos até uma percentagem do total com novos peletes. O valor médio de todas as 8 medidas é calculado utilizando o software Spectral QC.

### Determinação da Formação de Acetaldeído

A resina é processada numa máquina de injecção por moldagem ES 200-50 (Engel Co.) com um parafuso de 30 mm de

diâmetro e uma razão entre comprimento: diâmetro de 20. A resina seca é alimentada ao distribuidor de material da máquina de injecção por moldagem, à qual é aplicada uma cortina de hidrogénio. A resina é processada a uma temperatura entre 270°C e 300°C. O fundido resultante é então injectado para um molde arrefecido sob pressão. Parâmetros de processamento:

Secagem:

Instrumento: forno de secagem de ar circulante UT20 da Heraeus Instruments.

Temperatura: 120°C.

Duração: 12 horas.

Injecção por moldagem

Máquina: ES 200-50 da Engel Co.

Temperaturas dos cilindros: 277/277/277/277°C

Velocidade do parafuso: 42 rpm

Tempo de arrefecimento: 10 segundos

Duração do ensaio de pressão: 10 segundos

Tempo de retenção do fundido: 2,5 minutos

Teor em acetaldeído das resinas processadas é determinado de acordo com o processo seguinte: em primeiro lugar, os vários materiais são moídos numa rede de 1 mm num moinho de centrífuga da Retesch Co. (ZM1) na presença de azoto líquido. Aproximadamente 0,1 g a 0,3 g do material moído é colocado num garrafa de 22 ml e selado com um selo de politetrafluoroetileno. As garrafas de amostras são aquecidas sob temperatura controlada num forno de espaço de cabeça (amostrador automático HS-40 XL de espaço de cabeça da Perkin Elmer) a 150°C durante 90 minutos, e analisado posteriormente, através de cromatografia gasosa (XL GC

AutoSystem da Perkin Elmer) com um padrão externo. A curva de calibração é preparada, através de evaporação completa das soluções aquosas com diferentes teores de acetaldeído.

As especificações do equipamento para a determinação do acetaldeído são as seguintes:

Condições do amostrador automático de espaço de cabeça:

Temperatura do forno: 150°C

Temperatura da agulha: 160°C

Temperatura da linha de transferência: 170°C

Tempo de retenção: 90 minutos

Condições de cromatografia gasosa:

Coluna: 1,8mx1/8 polegadas de aço inoxidável

Enchimento: Porapack Q, 80/100 mesh

Gás arrastador: azoto, 30 ml/min

Gás combustível: hidrogénio

Ar: ar sintético

Temperatura da coluna: 140°C

Temperatura do detector: 220°C

As experiências são efectuadas num reactor descontínuo de 200 l (Pisticci Mini Plant). Este reactor encontra-se equipado com um agitador de espiral com um controlo hidráulico (sistema de controlo da velocidade para uma medição da velocidade/binário constante) e um sistema de aquecimento do óleo (temperatura máxima de 300°C) para o reactor e um segundo sistema de aquecimento (275°C) para a válvula de saída/placa perfurada. O agitador de espiral transporta o produto desde o fundo até à parede a uma distância da parede de 1,5 cm. O nível de aquecimento no reactor é aproximadamente de 40%.

### Exemplo 1 -Preparação do catalisador de atrano de titânio

Adiciona-se com agitação 0,4 moles de n-butilato de titânio a 500 mL de n-butanol numa atmosfera de hidrogénio à temperatura ambiente. Depois disto, adiciona-se à temperatura ambiente lentamente 24 g de ácido acético glacial (0,4 moles) à solução de n-butilato de titânio em n-butanol. A cor da solução muda para ligeiramente amarela. É adicionada durante mais 10 minutos adicionais. Adiciona-se gota a gota até 59,67 g de trietanolamina à solução agitada. A temperatura aumenta em cerca de 2 K durante a adição da amina. A mistura é agitada à temperatura ambiente. Durante este tempo forma-se um precipitado branco. A mistura é agitada durante um determinado período de tempo (entre 0,5 e 50 h).

O solvente (e produto reaccional) n-butanol é evaporado sob vácuo a temperaturas inferiores a 50°C.

O sólido resultante de cor esbranquiçada a âmbar é adicionado a 500 ml de tolueno. É levado à ebuição neste solvente para remover o álcool, éster e traços de água. A suspensão resultante é filtrada a quente, e o bolo de filtração (branco) foi seco e armazenado sob vácuo. O atrano resultante possui um ponto de fusão superior a 200°C. O rendimento encontra-se na gama de 60 a 90% (com base em titânio).

### Exemplo 2 - PET produzido utilizando o catalisador de atrano de titânio

#### Técnica do Ensaio que utiliza catalisador de titânio

Alimenta-se o misturador de pastas com monoetileno glicol (MEG) (29,5 kg), 34,65 gramas de uma solução aquosa de hidróxido de tetrametilamónio (TMAH é utilizado para

inibir a formação de dietileno glicol) (50 ppm), 15 partes por milhão (ppm) de catalisador de titânio (são adicionadas como 5,9 g de atrano de titânio) e um corante compreendendo Polysynthren RBL (0,288 g ou 4 ppm) e polysynthren GFP (4 ppm). Ao misturador de pastas que é um vaso utilizado para misturar as matérias primas antes de serem alimentadas ao reactor é alimentado com agitação (dois agitadores a 3600 min<sup>-1</sup>), 60,675 kg de ácido tereftálico purificado (PTA) e 1,44 quilogramas de ácido isoftálico (IPA). O reactor é purgado com azoto durante aproximadamente 5 minutos. A pasta MEG/PTA é então alimentada ao reactor. Após esterificação a pressão é diminuída para 1,5 bar (absoluta) em 10 minutos; seguindo-se a adição de um composto fosforoso que é adicionado como um estabilizador (2,675 g de ácido fosfórico ou 10 ppm de fosforo).

#### *Esterificação:*

A temperatura e pressão do reactor são reguladas no primeiro passo de esterificação para aproximadamente 235°C e 2,6 bar (absolutos). A velocidade do agitador é de 80 min<sup>-1</sup>. Na coluna a fase gasosa é separada em etileno glicol (EG) e água. O EG é reciclado de volta para o reactor. A +água condensada (no topo da coluna) é recolhida num tanque. Durante o tempo de esterificação a temperatura do produto aumenta para 270°C. A reacção de esterificação demora aproximadamente 200 minutos.

#### *Policondensação da fase fundida:*

Após esterificação a pressão absoluta do reactor é diminuída em quatro passos:

1. Diminuir a pressão até 1,5 bar (absolutos) em 10 minutos; adição do composto fosforoso estabilizador (ácido fosfórico);
2. Diminuir a pressão até 1 bar (absoluto).
3. Diminuir a pressão até 400 mbar (absolutos) em 15 minutos.
4. Diminuir a pressão até 100 mbar (absolutos) em 15 minutos seguindo-se uma diminuição rápida até 2-4 mbar (absolutos).

O composto fosforoso é fornecido a um reactor a partir de um tanque de catalisador separado. O tanque de catalisador é purgado com azoto antes de adicionar a solução de ácido fosfórico em etileno glicol. Para um valor fixo da pressão hidráulica (5 bar) a velocidade da agitação é diminuída para  $35\text{ min}^{-1}$ . Durante a policondensação, a temperatura do produto é aumentada para  $275^\circ\text{C}$ . A policondensação é terminada para um valor fixo da pressão hidráulica do controlo hidráulico. Durante a descarga do reactor após a fase de fusão o poliéster altamente viscoso é arrefecido num banho de água, e os cordões formados deste modo são peletizados.

#### *Policondensação em estado sólido (SSP)*

O reactor SSP é um reactor de leito fluidizado (câmara pulsada) da empresa Bühler. O reactor possui uma capacidade para lotes de 3 kg. Os peletes PET são tratados numa corrente de azoto quente ( $125\text{ Nm}^3/\text{h}$ ) à pressão normal. Cristalização, secagem e SSP são processos em descontínuo com o mesmo fluxo de azoto. Aproximadamente 10% do azoto é removido a partir da corrente após terem passado os peletes e é substituído com azoto fresco. O ponto de orvalho do azoto é de  $-55^\circ\text{C}$ . A Tabela 1 mostra os resultados.

Exemplo comparativo 3 -PET produzido utilizando o catalisador convencional à base de antimónio

São seguidos os procedimentos descritos para o Exemplo 2, com excepção da técnica seguinte que é substituída pela do Exemplo 2:

Alimenta-se ao misturador de pasta. MEG (29,5 quilogramas), 34,65 gramas de TMAH (50 ppm), 230 ppm de antimónio (adicionado como 40,25 g de acetato de antimónio, utilizado como catalisador), e 10 ppm de cobalto (adicionado como 3,035 g de acetato de cobalto, utilizado como corante). Adiciona-se com agitação (2 agitadores a  $3600\text{ min}^{-1}$ ), 60,675 quilogramas de PTA e 1,44 quilogramas de IPA ao misturador de pastas. O reactor é purgado com azoto durante aproximadamente 5 minutos. A pasta MEG/PTA é alimentada ao reactor. Após esterificação a pressão é diminuída para 1,5 bar (absolutos) em 10 minutos; seguindo-se a adição de um composto fosforoso (2,675 gramas de ácido fosfórico ou 10 ppm de fosforoso) utilizado como um estabilizador. Esterificação, condensação da fase de fusão e policondensação de estado sólido são efectuadas como descrito no Exemplo 2. A Tabela 1 mostra os resultados.

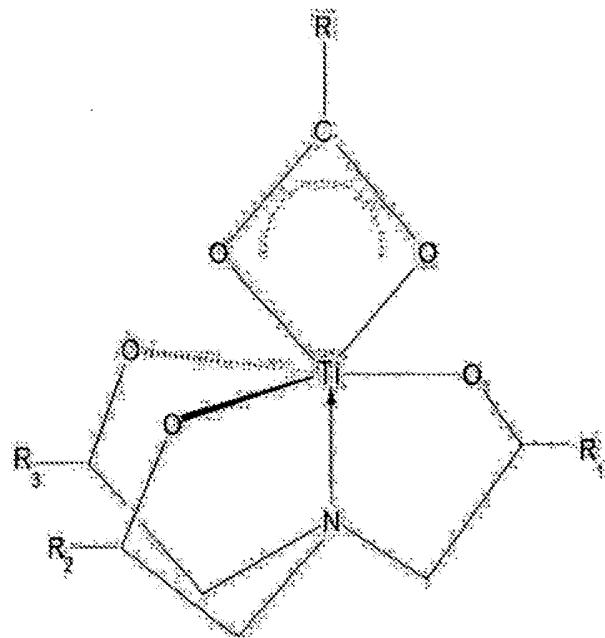
Tabela 1	Duração da policondensação em fase de fundido (min.)	Viscosidade Intrínseca (IV) fase de fundido (dl/g)	Cor b (fase de fundido) (dl/g)	IV(SSP)	Cor b (SSP)	Acetaldeído (ppm)
Exemplo 2	82	0,5975	-0,2	0,736	-0,35	14,7
Exemplo comparativo 3	102	0,6255	-0,39	0,819	0,6	15,7

Estes resultados apresentam resultados equivalentes entre os catalisadores de atrano de titânio da presente invenção e catalisadores de antimónio utilizados tradicionalmente em reacções de esterificação e de policondensação.

Lisboa, 8 de Julho de 2013.

## Reivindicações

**1.** Catalisador compreendendo atrano de titânio para ser utilizado na policondensação de ésteres acíclicos,



em que R é H, alquilo-C<sub>1</sub>-C<sub>26</sub>, arilo, ou heptarilo; R<sup>1</sup> é H, ou metilo, ou etilo, ou etenil-arilo ou heteroarilo; R<sup>2</sup> é H, ou metilo, ou etilo, ou etinil-arilo, ou hetaril e R<sup>3</sup> é H, ou metilo, ou etilo, ou etinil-arilo, ou hetarilo.

**2.** Processo de preparação de catalisador de atrano de titânio compreendendo:

- (a) fazer contactar uma solução compreendendo um composto de alcóxido de titânio (IV) e um primeiro solvente com um ácido orgânico;
- (b) fazer contactar a solução formada no passo (a) com uma trialcanolamina substituída, ou não substituída para formar um catalisador impuro; e
- (c) purificação do catalisador impuro para formar um catalisador de atrano de titânio.

**3.** Processo de acordo com a reivindicação 2, em que o composto de alcóxido de titânio (IV) é n-butilato de titânio, isopropilato de titânio, n-propilato de titânio, t-butilato de titânio, ou etilato de titânio.

**4.** Processo de acordo com a reivindicação 2 ou 3, em que o primeiro solvente é um álcool primário, um álcool secundário, ou um álcool terciário.

**5.** Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 2-4, em que o ácido orgânico é um ácido carboxílico.

**6.** Processo de acordo com a reivindicação 5, em que o ácido orgânico é ácido acético ou ácido propiónico.

**7.** Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 2-6, em que a trialcanolamina é trietanolamina, triisopropanolamina, ou uma trietanolamina substituída.

**8.** processo de acordo com a reivindicação 2, em que o passo (c) comprehende ainda:

c1) evaporação do primeiro solvente a partir do catalisador impuro para remover os produtos secundários indesejáveis; c2) fazer contactar o produto a partir do passo c1 com um segundo solvente para formar um sólido em suspensão; e c3) levar à ebulação o sólido em suspensão para formar um catalisador de atrano de titânio purificado.

**9.** Processo de acordo com a reivindicação 8, em que o segundo solvente no passo c2 é seleccionado a partir do grupo que consiste em tolueno, aromáticos alquilsustituídos e alcanos de cadeia longa.

Lisboa, 8 de Julho de 2013.