



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 297 243**

51 Int. Cl.:

C07C 67/08 (2006.01)

C07C 67/03 (2006.01)

B01J 27/236 (2006.01)

B01J 31/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03778543 .3**

86 Fecha de presentación : **01.12.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1567472**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **31.08.2005**

54

Título: **Catalizador y proceso.**

30

Prioridad: **04.12.2002 GB 0228267**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2008

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2008

73

Titular/es: **Johnson Matthey plc.**
40-42 Hatton Garden
London EC1N 8EE, GB

72

Inventor/es: **Lindall, Charles, Mark;**
Slack, Neville y
Partridge, Martin, Graham

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 297 243 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

Catalizador y proceso.

5 La invención se relaciona con un proceso de esterificación y en particular con un proceso de esterificación que utiliza un nuevo catalizador de organotitanio o de organozirconio que es particularmente adecuado para el uso en la fabricación de tereftalato de polibutileno.

10 Los compuestos de organotitanio y, en particular, alcóxidos de titanio son conocidos como catalizadores para procesos de esterificación. Durante la esterificación, estos compuestos son frecuentemente convertidos en compuestos poliméricos de titanio que resultan en un producto nuboso. La presencia de una nubosidad es una desventaja particular en poliésteres que tienen alta viscosidad y/o alto punto de fusión y son por lo tanto difíciles de filtrar. Además, se sabe que muchos compuestos de organotitanio que son catalizadores efectivos en la fabricación de poliésteres tales como el tereftalato de polietileno producen un amarillamiento inaceptable en el polímero final. El tetra(n-butil)titanato (TNBT) 15 es un catalizador ampliamente utilizado para la preparación de tereftalato de polibutileno (PBT). TNBT es susceptible a hidrólisis que puede conducir a la formación de pequeñas cantidades de productos sólidos de hidrólisis que pueden reducir la efectividad del equipo de filtración utilizado en el proceso de fabricación.

20 En GB-A-231 14081, un catalizador de esterificación que comprende al producto de reacción de un alcóxido o alcóxido condensado de titanio o de zirconio, un alcohol que contiene al menos dos grupos hidroxilo, un ácido 2-hidroxicarboxílico y una base. En esa patente, la cantidad preferida de base para 2-hidroxi ácidos monobásicos tal como el ácido láctico, está en el rango de 0,8 a 1,2 moles por mol del 2-hidroxi ácido. En el caso del ácido cítrico (un ácido tribásico), la cantidad preferida está en el rango de 1 a 3 moles por mol del 2-hidroxi ácido. Hemos encontrado que cuando se elabora la composición de un catalizador del tipo descrito en GB-A-231 4081 utilizando 1,4-butano diol 25 como el alcohol dihidrico y está presente una base inorgánica en el rango preferido de concentración, el 1,4-butano diol forma un complejo con la base conduciendo a la formación de un producto gelatinoso que no es adecuado para ser usado como catalizador.

30 De acuerdo con la invención, proveemos por lo tanto una composición catalizadora que contiene al producto de reacción de un alcóxido o alcóxido condensado de un metal M, seleccionado entre titanio, zirconio, hafnio, aluminio, o un lantánido, un alcohol que contiene al menos dos grupos hidroxilo, un ácido 2-hidroxicarboxílico y una base, en donde la proporción molar de base a ácido 2-hidroxicarboxílico está en el rango entre 0,01-0,79:1.

35 De acuerdo con un aspecto adicional de la invención, también proveemos un proceso para la preparación de un éster que comprende llevar a cabo una reacción de esterificación en presencia de un catalizador que contiene al producto de reacción de un alcóxido o alcóxido condensado de un metal M, seleccionado entre titanio, zirconio, hafnio, aluminio, o un lantánido, un alcohol que contiene al menos dos grupos hidroxilo, un ácido 2-hidroxicarboxílico y una base, en donde la proporción molar de base a ácido 2-hidroxicarboxílico está en el rango entre 0,01-0,79:1.

40 Los metales preferidos son el titanio y el zirconio.

45 El catalizador de la invención es el producto de reacción de un alcóxido o alcóxido condensado de titanio, zirconio, hafnio, aluminio, o lantánido, un alcohol que contiene al menos dos grupos hidroxilo, un ácido 2-hidroxicarboxílico y una base. Preferiblemente, el alcóxido tiene la fórmula $M(OR)_x$ en la cual M es titanio, zirconio, hafnio, aluminio, o un lantánido, R es un grupo alquilo y x es la valencia del metal M. Más preferiblemente R contiene de 1 a 6 átomos de carbono y los alcóxidos particularmente adecuados incluyen tetraisopropoxi titanio, tetra-n-butoxi titanio, tetra-n-propoxi zirconio, tetra-n-butoxi zirconio y tri-sec-butóxido de aluminio.

50 Los alcóxidos condensados adecuados para preparar los catalizadores útiles en esta invención se preparan típicamente por medio de hidrólisis cuidadosa de alcóxidos de titanio o de zirconio y se representan frecuentemente por medio de la fórmula $R^1O[M(OR^1)_2O]_nR^1$ en la cual R^1 representa a un grupo alquilo y M representa titanio, zirconio, hafnio, aluminio, o un lantánido, preferiblemente titanio o zirconio. Preferiblemente, n es menor a 20 y más preferiblemente es menor a 10. Preferiblemente R^1 contiene de 1 a 6 átomos de carbono y los alcóxidos condensados útiles incluyen a los compuestos conocidos como polibutil titanato, poliisopropil titanato y polibutil zirconato.

55 Preferiblemente el alcohol que contiene al menos dos grupos hidroxilo es un alcohol dihidrico, por ejemplo, 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol o un alcohol dihidrico que contiene una cadena larga tal como dietilén glicol o un polietilén glicol. Se prefiere particularmente al 1,4-butano diol. También se puede preparar el catalizador a partir de un alcohol polihídrico tal como glicerol, trimetilolpropano o pentaeritritol. Cuando el catalizador está encaminado a la fabricación de poliéster, el alcohol que contiene al menos dos grupos hidroxilo es preferiblemente de una composición similar a aquella utilizada en la reacción de poliesterificación.

60 Preferiblemente, se prepara el catalizador por medio de la reacción de un alcohol dihidrico con un alcóxido o alcóxido condensado en una proporción de 2 a 12 moles de alcohol dihidrico por cada mol de titanio o de zirconio. Más preferiblemente, el producto de reacción contiene de 4 a 8 moles de alcohol dihidrico por mol de metal M.

Los ácidos 2-hidroxicarboxílicos preferidos incluyen al ácido láctico, ácido cítrico, ácido málico y ácido tartárico. Algunos ácidos adecuados se suministran como hidratos o como mezclas acuosas. Los ácidos en esta forma así como

ES 2 297 243 T3

los ácidos anhídridos son adecuados para preparar los catalizadores utilizados en esta invención. La proporción molar preferida de ácido a metal M en el producto de reacción es de 1 a 4 moles (más preferiblemente de 1,5 a 3,5 moles) del 2-hidroxi ácido por mol de metal M.

5 La base utilizada en la preparación de la composición catalizadora es generalmente una base inorgánica y las bases adecuadas incluyen soluciones acuosas de sales de ácidos débiles con metales seleccionados del Grupo IA o IIA de la tabla periódica de elementos o con zinc, aluminio, hierro (II), cobre (II), níquel, cobalto (II), manganeso (II), lantano, cerio, neodimio, y samario. Las bases preferidas incluyen hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de amonio, hidróxido de litio, carbonato de sodio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, acetato de aluminio,
10 óxido de zinc, carbonato de cesio y amonio. La proporción molar de base a ácido 2-hidroxicarboxílico está en el rango de 0,05 a 0,79:1. En el caso del ácido cítrico (un ácido tribásico), las cantidades preferidas están en el rango de 0,01 a 0,6 moles de base por mol del 2-hidroxi ácido. En general, la cantidad de base presente está usualmente en el rango de 0,05 a 2,4 moles (preferiblemente de 0,5 a 2, especialmente de 0,7 a 1,5 moles) por mol de metal M.

15 Frecuentemente es conveniente añadir agua junto con la base cuando se prepara el catalizador.

El catalizador se puede preparar por medio de la mezcla de los componentes (alcóxido o alcóxido condensado, alcohol dihidrico, 2-hidroxi ácido y base) con remoción de cualquier subproducto, (por ejemplo, alcohol isopropílico cuando el alcóxido es tetraisopropoxititanio), en cualquier etapa apropiada. En un método preferido el alcóxido o
20 alcóxido condensado y el alcohol dihidrico se mezclan y posteriormente, se añaden 2-hidroxi ácido y luego base o una solución previamente neutralizada de de 2-hidroxi ácido. En un método alternativo preferido, el alcóxido o alcóxido condensado reacciona con el 2-hidroxi ácido y se remueve el subproducto alcohólico. Se añade luego la base a este producto de reacción seguido por un alcohol dihidrico para producir el producto de reacción que es un catalizador de la invención. Si se desea, se puede remover luego adicionalmente por destilación el subproducto alcohólico. El
25 catalizador se puede diluir en un solvente, que es preferiblemente que va ser utilizado en la reacción de esterificación. Por ejemplo, si se va a utilizar el catalizador para elaborar tereftalato de polibutileno, entonces se puede diluir el catalizador en 1,4-butanodiol.

La reacción de esterificación del proceso de la invención puede ser cualquier reacción por medio de la cual se produce un éster. La reacción puede ser una esterificación directa en la cual un ácido carboxílico o su anhídrido reaccionan con un alcohol para formar un éster; o una transesterificación (alcoholisis) en la cual un primer alcohol reacciona con un primer éster para producir un éster del primer alcohol y un segundo alcohol producido por medio de escisión del primer éster; o una reacción de interesterificación en la cual dos ésteres reaccionan para formar dos
30 diferentes ésteres por intercambio de radicales alcoxi.

35 Se pueden utilizar muchos ácidos carboxílicos y anhídridos en esterificación directa incluyendo ácidos monocarboxílicos saturados e insaturados tales como el ácido esteárico, el ácido isosteárico, el ácido cáprico, el ácido caprónico, el ácido palmítico, el ácido oleico, el ácido palmitoleico, el ácido triacontanoico, el ácido benzoico, el ácido metil benzoico y el ácido salicílico, los ácidos dicarboxílicos tales como el ácido ftálico, el ácido isoftálico, el ácido tereftálico, el ácido sebáico, el ácido azeláico, el ácido succínico, el ácido fumárico, el ácido maléico, el ácido naftaleno dicarboxílico y el ácido pamóico y los anhídridos de estos ácidos y los ácidos policarboxílicos tales como el ácido trimelítico, el ácido cítrico, el ácido trimésico, el ácido piromelítico y los anhídridos de estos ácidos. Los
40 alcoholes frecuentemente utilizados para esterificación directa incluyen alcoholes monohídricos alifáticos de cadena recta y ramificados tales como butilo, pentilo, hexilo, octilo y estearilo y alcoholes polihídricos tales como glicerol y pentaeritritol. Un proceso preferido de la invención comprende la reacción de 2-etilhexanol con anhídrido ftálico para formar bis(2-etilhexil)ftalato.

Los ésteres empleados en una reacción de alcoholisis son generalmente los homólogos inferiores tales como los ésteres de metilo, de etilo y de propilo ya que, durante la reacción de esterificación, es usual eliminar al alcohol desplazado por destilación. Tales ésteres de los ácidos adecuados para esterificación directa son utilizados en el proceso de la invención. Frecuentemente se producen ésteres de (met)acrilato de alcoholes de cadena más larga por medio de alcoholisis de ésteres tales como un metil acrilato, metil metacrilato, etil acrilato y etil metacrilato. Los alcoholes
50 típicos utilizados en reacciones de alcoholisis incluyen a los alcoholes butílico, hexílico, n-octílico y 2-etil hexílico y alcoholes sustituidos tales como el dimetilaminoetanol.

55 Cuando la reacción de esterificación es una transesterificación entre dos ésteres, generalmente los ésteres serán seleccionados para producir un producto éster volátil que puede ser removido por destilación.

Los ésteres poliméricos se pueden producir por medio de procesos que involucran esterificación directa o transesterificación y una modalidad particularmente preferida del proceso de la invención es una reacción de poliesterificación en presencia del catalizador descrito aquí anteriormente. En una reacción de poliesterificación los ácidos polibásicos o los ésteres de ácidos polibásicos reaccionan usualmente con alcoholes polihídricos para producir un éster polimérico, a menudo a través de un producto diéster intermedio. Los poliésteres lineales se producen a partir de ácidos dibásicos tal como aquellos mencionados aquí anteriormente o ésteres de dichos ácidos dibásicos y alcoholes dihidricos.
60 Alternativamente, la preparación de poliésteres se puede lograr partiendo de un éster (típicamente un éster de alquilo inferior) de un ácido dicarboxílico, que puede ser por ejemplo un éster de alquilo de C1-C6 de cualquiera de los ácidos di o policarboxílicos mencionados anteriormente. De estos, los metil ésteres tales como, en particular el dimetil tereftalato o el dimetil naftalato, son materiales de partida preferidos para la preparación de poliésteres. Las reacciones

ES 2 297 243 T3

preferidas de poliesterificación de acuerdo con la invención incluyen a la reacción del ácido tereftálico o el dimetil tereftalato con 1,2-etanodiol (etilén glicol) para producir tereftalato de polietileno (PET), con 1,3-propano diol para formar tereftalato de polipropileno (también conocido como poli(trimetilén)tereftalato o PTT), o con 1,4-butanodiol (butilén glicol) para producir tereftalato de polibutileno (PBT) o la reacción del ácido naftaleno dicarboxílico con 1,2-etanodiol para producir naftalato de polietileno (PEN). Otros glicoles tales como el 1,6-hexanodiol, y el pentaeritritol también son adecuados para preparar poliésteres.

El catalizador y el proceso de la presente invención son particularmente adecuados para la preparación de PBT, PET o PTT por medio de la reacción del ácido tereftálico o un éster del mismo con 1,4-butano diol, 1,3-propano diol ó 1,2-etano diol. Hemos encontrado que el catalizador y el proceso de la invención muestran numerosos beneficios en comparación con los catalizadores conocidos de alcóxido de titanio. Por ejemplo, cuando se utilizan para elaborar PBT, los catalizadores y el proceso de la invención pueden producir un polímero con mejores propiedades de filtración que los catalizadores de TNBT comúnmente utilizados, y que la velocidad de reacción es al menos tan rápida y a menudo más rápida que cuando se utiliza TNBT.

Un proceso típico para la preparación de tereftalato de polibutileno comprende dos etapas. En la primera etapa el tereftalato de dimetilo reacciona con 1,4-butanodiol para formar un prepolímero y se remueve el subproducto metanol. El prepolímero es posteriormente calentado en una segunda etapa bajo presión reducida para remover al 1,4-butanodiol y formar un polímero de cadena larga. Una cualquiera o ambas etapas pueden comprender un proceso de acuerdo a esta invención.

La reacción de esterificación de la invención se puede llevar a cabo utilizando cualquier técnica apropiada conocida para una reacción de esterificación.

En la esterificación directa típicamente se calientan el ácido o el anhídrido y un exceso de alcohol, si es necesario en un solvente, en presencia del catalizador. El agua es usualmente un subproducto de la reacción y es removida, como un azeótropo con una mezcla de ebullición de solvente y/o alcohol. Generalmente, el solvente y o la mezcla alcohólica que se condensa es inmisible con agua que es por lo tanto separada antes de que el solvente y/o el alcohol sean retornados al vaso de reacción. Cuando se completa la reacción se evapora el exceso de alcohol y, cuando se utiliza, el solvente. En contraste con el proceso de esterificación del estado del arte, generalmente no es necesario remover el catalizador de la mezcla de reacción. Una reacción de esterificación típica directa es la preparación de bis(2-etilhexil)ftalato que se prepara por medio de la mezcla del anhídrido ftálico y 2-etil hexanol. Una reacción inicial para formar un monoéster es rápida pero la conversión posterior del monoéster al diéster se lleva a cabo por medio de reflujo en presencia del catalizador a una temperatura de 180-200°C hasta que toda el agua ha sido removida. Posteriormente se remueve el exceso de alcohol.

En una reacción de alcoholólisis, el éster, se mezclan el primer alcohol y el catalizador y, generalmente, se remueve el alcohol del producto (segundo alcohol) por medio de destilación a menudo como un azeótropo con el éster. Frecuentemente es necesario fraccionar la mezcla de vapor producida a partir de la alcoholólisis con el propósito de garantizar que se separe efectivamente el segundo alcohol sin pérdida significativa del producto éster o del primer alcohol. Las condiciones bajo las cuales se llevan a cabo las reacciones de alcoholólisis dependen principalmente de los componentes de la reacción y generalmente se calientan los componentes hasta el punto de ebullición de la mezcla utilizada.

Un proceso preferido de la invención es la preparación de tereftalato de polibutileno. Una producción típica por lotes del tereftalato de polibutileno se lleva cabo cargando el ácido tereftálico y 1,4-butanodiol en un reactor junto con el catalizador si se desea, y se calienta el contenido hasta 170-210°C bajo una presión aproximada de 0,3 MPa. La reacción comienza en al medida en que se disuelva el ácido aproximadamente a 230°C y se remueve el agua. Se transfiere el producto a un segundo reactor de autoclave y se añade el catalizador, si se requiere. Se calienta el reactor a 240-260°C bajo un vacío eventual de 100 Pa para remover el subproducto 1,4-butanodiol. El producto éster fundido se descarga del reactor, se enfría y de desmenuza. Se pueden añadir también aditivos convencionales para las reacciones de poliesterificación, tales como los modificadores de color (por ejemplo, compuestos de cobalto, pigmentos o tintas), estabilizadores (especialmente aquellos con base en compuestos de fósforo, por ejemplo, ácido fosfórico o una especie de éster de fosfato), rellenos, etc., la mezcla de reacción del poliéter.

La cantidad de catalizador utilizado en el proceso de la invención generalmente depende del contenido de metal, expresado como metal elemental, del catalizador. Usualmente la cantidad va de 30 a 1000 partes por millón (ppm) en peso del producto éster para reacciones directas o de transesterificación. Preferiblemente, la cantidad va de 30 a 450 ppm en peso de producto éster y más preferiblemente de 50 a 450 ppm en peso de producto éster. En reacciones de poliesterificación la cantidad utilizada se expresa generalmente como una proporción del peso del producto poliéter y es usualmente de 5 a 500 ppm expresada como metal con base en el producto poliéster. Preferiblemente, la cantidad es de 5 a 150 ppm expresada como metal, por ejemplo como Ti o Zr.

El proceso de esta invención ha mostrado que efectivamente produce ésteres y poliésteres en una proporción económica.

La invención se ilustra por medio de los siguientes ejemplos.

ES 2 297 243 T3

Ejemplo 1

(Comparativo)

- 5 Se disolvió ácido cítrico monohidratado (300 g, 1,43 moles) en agua caliente (209 g) en un balón tipo pecera de 1 litro que cuenta con un agitador adosado, un condensador y un termómetro. A la solución agitada se le añadió lentamente isopropóxido de titanio (162 g, 0,57 moles) (TIPT VERTEC™) con ayuda de un embudo de goteo. Se removió una mezcla de isopropanol y agua por destilación aproximadamente a 80-85°C. Se enfrió el producto aproximadamente a 60°C y se añadió NaOH acuoso al 32% p/p (214 g, 1,71 moles) lentamente por medio de un embudo de goteo a la solución agitada. Se enfrió el producto resultante, luego se lo mezcló con 1,4-butanodiol (411 g, 4,56 moles) y se lo calentó al vacío para remover el isopropanol/agua. El producto formó un gel en este punto.

Ejemplo 2

- 15 Se disolvió ácido cítrico monohidratado (300,1 g, 1,43 moles) en agua caliente (209 g) en un balón tipo pecera de 1 litro que cuenta con un agitador adosado, un condensador y un termómetro. A la solución agitada se le añadió lentamente tetra(n-butil)titanato (194 g, 0,57 moles) (TNBT VERTEC™) con ayuda de un embudo de goteo. Se removió una mezcla de n-butanol y agua por destilación aproximadamente a 80-85°C. Se enfrió el producto aproximadamente a 60°C y se añadió NaOH acuoso al 5% p/p (600 g, 0,75 moles) lentamente por medio de un embudo de goteo a la solución agitada. Se enfrió el producto resultante, luego se lo mezcló con 1,4-butanodiol (411 g, 4,56 moles) y se lo calentó al vacío para remover el n-butanol/agua. El producto era un líquido móvil claro.

Ejemplo 3

- 25 Se disolvió ácido cítrico monohidratado (300 g, 1,43 moles) en agua caliente (209 g) en un balón tipo pecera de 1 litro que cuenta con un agitador adosado, un condensador y un termómetro. A la solución agitada se le añadió lentamente tetra(n-butil)titanato (194,0 g, 0,57 moles) con ayuda de un embudo de goteo. Se removió una mezcla de butanol/agua por destilación aproximadamente a 80-85°C. Se enfrió el producto aproximadamente a 60°C y se añadió NaOH acuoso al 5% p/p (400 g, 0,5 moles) lentamente por medio de un embudo de goteo a la solución agitada. Se enfrió el producto resultante, luego se lo mezcló con 1,4-butanodiol (411 g, 4,56 moles) y se lo calentó al vacío para remover el n-butanol/agua. El producto era un líquido móvil claro.

Ejemplo 4

- 35 Se disolvió ácido cítrico monohidratado (300 g, 1,43 moles) en agua caliente (209 g) en un balón tipo pecera de 1 litro que cuenta con un agitador adosado, un condensador y un termómetro. A la solución agitada se le añadió lentamente tetra(n-butil)titanato (194,0 g, 0,57 moles) con ayuda de un embudo de goteo. Se removió una mezcla de butanol/agua por destilación aproximadamente a 80-85°C al vacío. Se enfrió el producto aproximadamente a 60°C y se añadió NaOH acuoso al 5% p/p (400 g, 0,5 moles) lentamente por medio de un embudo de goteo a la solución agitada. Se enfrió el producto resultante, luego se lo mezcló con 1,4-butanodiol (634 g, 7,05 moles) y se lo calentó al vacío para remover el n-butanol/agua. El producto era un líquido móvil claro.

Ejemplo 5

- 45 Se disolvió ácido cítrico monohidratado (150 g, 0,71 moles) en agua caliente (104,5 g) en un balón tipo pecera de 1 litro que cuenta con un agitador adosado, un condensador y un termómetro. A la solución agitada se le añadió lentamente isopropóxido de titanio (81,0 g, 0,28 moles) con ayuda de un embudo de goteo, y se removió una mezcla de butanol/agua por destilación aproximadamente a 80-85°C al vacío. Se enfrió el producto aproximadamente a 60°C y se añadió NaOH acuoso al 5% p/p (200 g, 0,25 moles) lentamente por medio de un embudo de goteo a la solución agitada. Se enfrió el producto resultante, luego se lo mezcló con 1,4-butanodiol (206 g, 2,28 moles) y se lo calentó al vacío para remover el isopropanol/agua. Se filtró luego el producto para producir un líquido viscoso claro.

Ejemplo 6

- 55 Se disolvió ácido cítrico monohidratado (150 g, 0,71 moles) en agua caliente (104,5 g) en un balón tipo pecera de 1 litro que cuenta con un agitador adosado, un condensador y un termómetro. A la solución agitada se le añadió lentamente tetra(n-butil)titanato (97,0 g, 0,28 moles) con ayuda de un embudo de goteo. Se removió una mezcla de butanol/agua por destilación aproximadamente a 80-90°C al vacío. Se enfrió el producto aproximadamente a 60°C y se añadió NaOH acuoso al 5% p/p (200 g, 0,25 moles) lentamente por medio de un embudo de goteo a la solución agitada. Se enfrió el producto resultante, luego se lo mezcló con 1,3-propanodiol (174 g, 2,28 moles) y se lo calentó al vacío para remover el isopropanol/agua. Se filtró luego el producto para producir un líquido viscoso móvil claro.

Ejemplo 7

- 65 Se disolvió ácido cítrico monohidratado (150 g, 0,71 moles) en agua caliente (105 g) en un balón tipo pecera de 1 litro que cuenta con un agitador adosado, un condensador y un termómetro. A la solución agitada se le añadió lentamente tetra(n-butil)titanato (97,0 g, 0,28 moles) con ayuda de un embudo de goteo. Se removió una mezcla de

ES 2 297 243 T3

butanol/agua por destilación aproximadamente a 80-90°C al vacío. Se enfrió el producto aproximadamente a 60°C y se añadió NaOH acuoso al 10% p/p (100 g, 0,25 moles) lentamente por medio de un embudo de goteo a la solución agitada. Se enfrió el producto resultante, luego se lo mezcló con 1,3-propanodiol (173,5 g, 2,28 moles) y se lo calentó al vacío para remover el isopropanol/agua. Se filtró luego el producto para producir un líquido viscoso móvil claro.

5 Ejemplo 8

Se disolvió ácido cítrico monohidratado (150 g, 0,71 moles) en agua caliente (104,5 g) por medio de calentamiento en un balón tipo pecera de 2 litros que cuenta con un agitador adosado, un condensador y un termómetro. A la solución agitada se le añadió lentamente tetra(n-butil)titanato (97 g, 0,28 moles) con ayuda de un embudo de goteo. Se removió una mezcla de butanol/agua por destilación aproximadamente a 80-90°C al vacío. Se enfrió el producto aproximadamente a 60°C y se añadió Mg(OH)₂ acuoso al 5% p/p (292 g, 0,25 moles) y 1,3-propanodiol (173,5 g, 2,28 moles) lentamente por medio de un embudo de goteo a la solución agitada. Se sometió a reflujo al producto resultante durante 1 hora al vacío para remover el isopropanol/agua. Se filtró luego el producto para producir un líquido viscoso móvil claro.

Ejemplo 9

Se colocaron agua (52,25 g, 2,90 moles) y ácido cítrico monohidrato (75 g, 0,36 moles) en un balón prepesado de un evaporador rotatorio, y se calentó durante 15 minutos para disolver el ácido cítrico. Se le permitió enfriarse a la solución. Se aplicó vacío al balón y se añadió n-butóxido de titanio (IV) (48,5 g, 0,14 moles) a través de una entrada de vacío. Se removió un azeótropo de n-butanol/agua a presión reducida. A la mezcla resultante se le permitió enfriarse antes de la adición gota a gota de hidróxido de magnesio al 5% en agua (145 g, 0,125 moles). Se añadió luego 1,4-butanodiol (103 g, 1,14 moles) gota a gota, mientras se agitaba. Se removió un azeótropo de n-butanol/agua a presión reducida. A la mezcla resultante se le permitió enfriarse antes de la dilución al 50% con 1,4-butanodiol para producir una solución ligeramente nubosa con un contenido de titanio de 1,54%.

Ejemplo 10

Se repitió el Ejemplo 9 excepto porque se añadió hidróxido de litio al 5% en agua (105 g, 0,125 moles) en vez de hidróxido de magnesio. A la mezcla resultante se le permitió enfriarse antes de la dilución al 50% con 1,4-butanodiol para producir una solución ligeramente nublada con un contenido de titanio de 1,33%.

Ejemplo 11

Se repitió el Ejemplo 9 excepto porque se añadió acetato de aluminio ((CH₃CO₂)₂AlOH) al 5% en agua (408 g, 0,125 moles) en vez de hidróxido de magnesio. A la mezcla resultante se le permitió enfriarse antes de la dilución al 50% con 1,4-butanodiol para producir una solución ligeramente nublada con un contenido de titanio de 1,84%.

40 Ejemplo 12

Se repitió el Ejemplo 9 excepto porque se añadió óxido de zinc al 5% en agua (203 g, 0,125 moles) en vez de hidróxido de magnesio. A la mezcla resultante se le permitió enfriarse antes de la dilución al 50% con 1,4-butanodiol para producir una solución ligeramente nublada con un contenido de titanio de 2,10%.

45 Ejemplo 13

Se repitió el Ejemplo 9 excepto porque se añadió carbonato de cesio al 5% en agua (407 g, 0,125 moles) en vez de hidróxido de magnesio. A la mezcla resultante se le permitió enfriarse antes de la dilución al 50% con 1,4-butanodiol para producir una solución ligeramente nublada con un contenido de titanio de 1,71%.

Ejemplo 14

Se colocó una solución acuosa al 50% p/p de ácido cítrico (577 g, 1,5 moles de ácido cítrico) en un balón. A la solución agitada se le añadió lentamente isopropóxido de titanio (284 g, 1 mol). Se calentó esta mezcla a reflujo durante 1 hora para producir una solución nublada y se la calentó al vacío para remover el agua y el isopropanol libres. Se enfrió el producto por debajo de 70°C y se le añadió lentamente hidróxido de sodio acuoso al 32% p/p (125 g, 1 mol) a la solución agitada. Se filtró el producto, se lo mezcló con etilén glicol (496 g, 8 moles) y se calentó al vacío para remover agua/isopropanol libres. El producto era un líquido de color amarillo muy pálido, ligeramente nuboso (contenido de Ti de 5,0% en peso).

Ejemplo 15

Se colocó una solución acuosa de ácido cítrico al 50% en agua (548,5 g, 1,4 moles de ácido cítrico) en un balón tipo pecera de 1 litro que cuenta con un agitador adosado, un condensador y un termómetro. A la solución agitada se le añadió lentamente tetra(n-butil)titanato (194 g, 0,57 moles) con ayuda de un embudo de goteo. Se removió una mezcla de n-butanol/agua por destilación aproximadamente a 80-85°C al vacío. Se enfrió el producto aproximadamente a 60°C y se añadió NaOH acuoso al 5% p/p (626 g, 0,78 moles) lentamente por medio de un embudo de goteo a la solución

ES 2 297 243 T3

agitada. Se enfrió el producto resultante, luego se lo mezcló con 1,4-butanodiol (180 g, 2,0 moles) y se lo calentó al vacío para remover el n-butanol/agua. El producto era un líquido móvil claro.

Ejemplo 16

Se colocó una solución acuosa de ácido cítrico al 50% en agua (548,5 g, 1,4 moles de ácido cítrico) en un balón tipo pecera de 1 litro que cuenta con un agitador adosado, un condensador y un termómetro. A la solución agitada se le añadió lentamente tetra(n-butil)titanato (340 g, 1 mol) con ayuda de un embudo de goteo. Se removió una mezcla de n-butanol/agua por destilación aproximadamente a 80-85°C. Se enfrió el producto aproximadamente a 60°C y se añadió NaOH acuoso al 5% p/p (626 g, 0,78 moles) lentamente por medio de un embudo de goteo a la solución agitada. Se enfrió el producto resultante, luego se lo mezcló con 1,4-butanodiol (180 g, 2 moles) y se lo calentó al vacío para remover el n-butanol/agua. El producto era un líquido móvil claro.

Ejemplo 17

(Comparativo)

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 15 pero utilizando 132,5 (0,63 moles) de ácido cítrico, 72,0 g (0,25 moles) de isopropóxido de titanio, 94,9 g (0,76 moles) de hidróxido de sodio acuoso al 32% p/p y 125,5 g (2,0 moles) de etilén glicol. El producto era un líquido de color amarillo muy pálido, ligeramente nuboso (contenido de Ti de 3,85% en peso).

Las composiciones del catalizador en los Ejemplos 1-17 se resumen en la Tabla 1.

TABLA 1

Ejemplo	Titanato	Base	moles de base moles de ácido	Diol	moles de diol moles de Ti
1*	TIPT	NaOH	1,20	1,4-butano diol	8
2	TNBT	NaOH	0,53	1,4-butano diol	8
3	TNBT	NaOH	0,34	1,4-butano diol	8
4	TNBT	NaOH	0,35	1,4-butano diol	12,4
5	TIPT	NaOH	0,35	1,4-butano diol	8,1
6	TNBT	NaOH	0,35	1,3-propano diol	8,1
7	TNBT	NaOH	0,35	1,3-propano diol	8,1
8	TNBT	Mg(OH) ₂	0,35	1,3-propano diol	8,1
9	TNBT	Mg(OH) ₂	0,35	1,4-butano diol	8,1
10	TIPT	LiOH	0,35	1,4-butano diol	8,1
11	TNBT	(CH ₃ CO ₂) ₂ AlOH	0,35	1,4-butano diol	8,1
12	TNBT	ZnO	0,34	1,4-butano diol	8,1
13	TNBT	Cs ₂ CO ₃	0,35	1,4-butano diol	8,1
14	TIPT	NaOH	0,67	1,2-etano diol	8
15	TNBT	NaOH	0,56	1,4-butano diol	3,5
16	TNBT	NaOH	0,56	1,4-butano diol	2,0
17*	TIPT	NaOH	1,21	1,2-etano diol	8

Observaciones:
 * = Comparativo,
 TNBT = tetra n-butil titanato
 TIPT = tetra isopropil titanato

ES 2 297 243 T3

Ejemplo 18

Preparación de PBT a partir de dimetil tereftalato

Se cargaron 1,4-butanodiol (58 g) y dimetil tereftalato (46,5 g) en un reactor envuelto en una cubierta y mantenido a una temperatura de 160°C. Se añadió el catalizador TNBT (tetra(n-butil)titanato) o un catalizador elaborado en uno de los ejemplos precedentes y se calentó el reactor a 210-260°C para iniciar la primera etapa del proceso de interesterificación y se continuó hasta que todo el metanol había sido removido. Al completar la reacción de DE se redujo la presión hasta 1 mbar y se mantuvo la mezcla a 260°C al vacío para remover al 1,4-butanodiol y producir tereftalato de polibutileno. Después de 70 min de tiempo de polimerización, el producto polimérico tenía una viscosidad intrínseca (IV) (medida por medio de la viscosidad de la solución sobre una solución al 8% del poliéster en o-clorofenol a 25°C) de 0,932.

TABLA 2

Catalizador	Ti ppm	PC mins	P (ppm)	Color			IV dl/g
				L*	a*	b*	
TNBT	160	70	-	68,48	-1,29	-0,65	0,932
Ejemplo 3	160	70	-	78,33	-1,36	1,79	0,915
Ejemplo 3	160	70	2*	82,5	-1,03	2,8	0,79
Ejemplo 4	160	70	-	74,77	-0,72	0,68	0,612
Ejemplo 9	160	70	-	68,50	-1,14	3,62	0,882
Ejemplo 10	160	70	-	65,65	-1,35	0,72	0,661
Ejemplo 11	160	70	-	79,06	-0,65	2,37	0,603
Ejemplo 12	160	70	-	72,43	-0,79	1,46	0,765
Ejemplo 13	160	70	-	62,50	-1,16	-2,80	0,668

* fósforo añadido como Irganox™ 1222.

El color del polímero fue medido utilizando un espectrofotómetro Colourview de Byk-Gardner. El uso de un modelo común para la expresión del color es la escala Cielab L*, a* y b* donde el valor de b* describe la amarillez. La amarillez del polímero se incrementa con el valor de b*. Los resultados se observan en la Tabla 2.

Ejemplo 19

Preparación de PBT a partir de ácido tereftálico

Se utilizó el catalizador preparado en el Ejemplo 3 para preparar al tereftalato de polibutileno (PBT). Se cargaron 1,4-butanodiol (2,907 kg) y ácido tereftálico (3,154 kg) a un reactor envuelto en una cubierta y mantenido a una temperatura de 160°C. Se añadió el catalizador (18,62 g, 90 ppm de Ti p/p sobre el polímero final) y se calentó el reactor a 210-260°C para iniciar la primera etapa del proceso de interesterificación y se continuó hasta que toda el agua había sido removida. Al completar la reacción de esterificación directa (DE), se redujo la presión hasta 1 mbar y se mantuvo la mezcla a 260°C al vacío para remover al 1,4-butanodiol por medio de policondensación (PC) y se produjo tereftalato de polibutileno. Se llevó a cabo un proceso de comparación utilizando TNBT como catalizador.

TABLA 3

Catalizador	Ti ppm	DE mins	P C mins	L	a*	b*	IV dl/g	CEG meq/g
TNBT	90	72	178	89,51	-1,15	4,64	0,94	16,3
Ejemplo 3	90	55	160	89,49	-0,81	7,52	0,94	16

Ejemplo 20

Preparación de Poli(tereftalato de etileno) (PET)

Se cargaron etilén glicol (2,04 kg), ácido isoftálico (125 g) y ácido tereftálico (4,42 kg) a un reactor agitado envuelto en una cubierta. Se añadió el catalizador y se calentó el reactor a 226-252°C a una presión de 40 psi para

iniciar la primera etapa del proceso de esterificación directa (DE). Se removió el agua en la medida en que se iba formando con recirculación del etilén glicol. Al completarse la reacción de DE, se le permitió a los contenidos del reactor alcanzar la presión atmosférica antes de aplicar un vacío constante. Se añadieron un estabilizador que contenía fósforo y acetato de cobalto y se calentó la mezcla a $290 \pm 2^\circ\text{C}$ al vacío para remover el etilén glicol y producir tereftalato de polietileno. Se descargó el poliéster final una vez que se había alcanzado un torque constante lo cual indica un IV de aproximadamente 0,62.

Se investigó el comportamiento de cristalización del polímero PET resultante utilizando calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se secó durante la noche un espécimen de 10 mg al vacío a 80°C . Se calentó el espécimen seco a 290°C durante 2 minutos en el calorímetro DSC7A de Perkin-Elmer antes de ser apagado por enfriamiento, sobre un bloque frío. El espécimen apagado fue luego calentado desde 0°C hasta 290°C a una velocidad de $20^\circ\text{C}/\text{minuto}$, mantenido a esa temperatura durante 2 minutos, enfriado nuevamente a 0°C , mantenido así durante 2 minutos y luego calentado nuevamente. Se había aplicado una corrección de $+3,1^\circ\text{C}$ a los datos de temperatura de enfriamiento generados por computador.

Los catalizadores utilizados, y los resultados se observan en la Tabla 4. Los resultados mostraron que las temperaturas para el inicio de la cristalización (T_{n_0}) y de la cristalización (T_n) son superiores para el poliéster producido utilizando el catalizador de la invención en el cual la proporción de base a ácido es de 0,67, que para el poliéster producido con el catalizador comparativo en el cual la proporción de base a ácido es de 1,21 aunque los puntos de fusión son los mismos. Estos resultados aportan evidencia de que los catalizadores del estado del arte, que contienen niveles más altos de base, inducen una cristalización más rápida. El fabricante, por ejemplo de la película poliestérica puede encontrar una ventana más amplia de procesamiento térmico utilizando poliéster elaborado con catalizadores de la invención ya que la cristalización es más lenta.

TABLA 4

Catalizador	Calentamiento Inicial (muestra seca y apagada)					
	T_{g_0} $^\circ\text{C}$	T_{n_0} $^\circ\text{C}$	T_n $^\circ\text{C}$	ΔH J/g	T_p $^\circ\text{C}$	ΔH J/g
Ejemplo 14	75	150	165	-36	246	36
Ejemplo 17 (comparativo)	77	145	162	-36	246	35

Referencias citadas en la descripción

Este listado de referencias citado por el solicitante es únicamente para conveniencia del lector. No forma parte del documento europeo de la patente. Aunque se ha tenido gran cuidado en la recopilación, no se pueden excluir los errores o las omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad en este sentido.

Documentos de patente citados en la descripción

- GB 2314081 A [0003] [0003]

REIVINDICACIONES

5 1. Una composición catalizadora que comprende al producto de reacción de un alcóxido o alcóxido condensado de un metal M, seleccionado entre titanio, zirconio, hafnio, aluminio, o un lantánido, un alcohol que contiene al menos dos grupos hidroxilo, un ácido 2-hidroxi carboxílico y una base, en donde la proporción molar de base a ácido 2-hidroxi carboxílico está en el rango de 0,01-0,79:1.

10 2. Una composición catalizadora como la reivindicada en la reivindicación 1, en donde el alcohol se selecciona del grupo que consiste de 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butano diol, dietilén glicol y un polietilén glicol.

15 3. Una composición catalizadora como la reivindicada ya sea en la reivindicación 1 o en la reivindicación 2, en donde el ácido 2-hidroxi carboxílico comprende ácido láctico, ácido cítrico, ácido málico o ácido tartárico.

20 4. Una composición catalizadora como la reivindicada en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la proporción molar de ácido 2-hidroxi carboxílico a metal en el producto de reacción es de 1 a 4 moles de ácido 2-hidroxi carboxílico por mol de metal M.

25 5. Una composición catalizadora como la reivindicada en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la base comprende hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de amonio, hidróxido de litio, carbonato de sodio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, acetato de aluminio, óxido de zinc, carbonato de cesio o amoniaco.

30 6. Una composición catalizadora como la reivindicada en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el metal M se selecciona entre titanio y zirconio.

35 7. Un proceso para la preparación de un éster que comprende llevar a cabo una reacción de esterificación en presencia de una composición catalizadora como la reivindicada en cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

40 8. Un proceso como el reivindicado en la reivindicación 7 en donde dicha reacción de esterificación comprende la reacción de un ácido o anhídrido seleccionado entre ácido isoesteárico, ácido cáprico, ácido caprónico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido palmitoleico, ácido triacontanoico, ácido benzoico, ácido metil benzoico, ácido salicílico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido sebácico, ácido adípico, ácido azeláico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido maléico, ácido naftaleno dicarboxílico, ácido pamóico, ácido trimelítico, ácido cítrico, ácido trimésico, ácido piromelítico y los anhídridos de estos ácidos con un alcohol seleccionado entre los alcoholes butílico, pentílico, hexílico, octílico y estearílico, 2-etilhexanol, glicerol y pentaeritritol.

45 9. Un proceso como el reivindicado en la reivindicación 7 en donde dicha reacción de esterificación es una reacción de poliesterificación que comprende la reacción de uno o más ácidos polibásicos o ésteres de ácidos polibásicos con uno o más alcoholes polihídricos para producir un éster polimérico.

50 10. Un proceso como el reivindicado en la reivindicación 9, en donde dicha reacción de poliesterificación comprende la reacción del ácido tereftálico o del tereftalato de dimetilo con 1,2-etanodiol (etilén glicol) para producir tereftalato de polietileno, con 1,3-propano diol para formar poli(trimetilén)tereftalato, o con 1,4-butanodiol (butilén glicol) para producir tereftalato de polibutileno (PBT) o la reacción del ácido naftaleno dicarboxílico con 1,2-etanodiol para producir naftalato de polietileno (PEN).

55

60

65

70