



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 343 703**

(51) Int. Cl.:

C08G 63/82 (2006.01)

C08G 63/84 (2006.01)

C08G 63/85 (2006.01)

B01J 35/12 (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **08001252 .9**

(96) Fecha de presentación : **04.03.2004**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1964870**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **03.09.2008**

(54) Título: **Procedimiento para la producción de poliéster.**

(30) Prioridad: **07.03.2003 JP 2003-61248**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.08.2010

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.08.2010

(73) Titular/es: **mitsubishi chemical corporation**
14-1, Shiba 4-chome
Minato-ku, Tokyo 108-0014, JP

(72) Inventor/es: **Fujimori, Yoshihiro y**
Yatsugi, Yutaka

(74) Agente: **Ungría López, Javier**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de poliéster.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un proceso para producir un poliéster usando un catalizador de polimerización para un poliéster. Particularmente, se refiere a un proceso para producir un poliéster usando un catalizador de polimerización, con el que un poliéster que tiene diversas propiedades físicas tales como tono de color adecuado para diversas aplicaciones, por ejemplo, recipientes tales como botellas, películas, láminas y fibras puede producirse a una alta velocidad de reacción.

Técnica anterior

Hasta ahora, un poliéster se había usado ampliamente para diversas aplicaciones, por ejemplo, recipientes tales como botellas, películas, láminas y fibras, puesto que tiene unas propiedades químicas y físicas excelentes. Dicho poliéster normalmente se produce mediante una reacción de esterificación o una reacción de intercambio de éster y una reacción de policondensación en estado fundido y, según lo requiera el caso, particularmente para recipientes, adicionalmente mediante una reacción de policondensación en fase sólida y para la reacción de policondensación, un compuesto tal como antimonio, germanio o titanio se usa como catalizador.

Sin embargo, un poliéster producido empleando un compuesto de antimonio como catalizador tiene características de color sin brillo y tiene inconvenientes en seguridad e higiene y en el entorno debido a la toxicidad señalada respecto al compuesto de antimonio. Por consiguiente, se requiere reducir firmemente la cantidad del compuesto de antimonio o desarrollar un catalizador de policondensación que ocupe el lugar del compuesto de antimonio. Adicionalmente, aunque un poliéster producido empleando un compuesto de germanio como catalizador se prefiere en vista de, por ejemplo, transparencia y seguridad e higiene, el propio compuesto de germanio es muy caro y la desventaja económica es inevitable. Por lo tanto, se ha deseado también en gran medida reducir la cantidad de compuesto de germanio usado o desarrollar un catalizador de policondensación que ocupe el lugar del mismo. En estas circunstancias, ha llamado la atención un compuesto de titanio que está disponible a un coste bajo y está libre de problemas en vista de, por ejemplo, seguridad e higiene, y se ha usado de forma práctica en lugar del compuesto de antimonio o el compuesto de germanio. Sin embargo, un poliéster producido empleando un compuesto de titanio como catalizador tiene inconvenientes tales como que amarillea característicamente y es malo respecto a estabilidad térmica.

Para resolver dichos inconvenientes provocados por un compuesto de titanio, se han realizado muchas propuestas para usar un compuesto de titanio, un metal alcalino o un compuesto de metal alcalinotérreo y un compuesto de fósforo en una proporción específica, para mejorar, por ejemplo, el tono de color de un poliéster que se va obtener (por ejemplo, documento JP-A-2002-179781). Sin embargo, dicho sistema catalítico no tiene una buena actividad catalítica y de esta manera la policondensación requiere un largo tiempo o se requiere una cantidad relativamente grande de un compuesto de titanio con lo que el tono de color se deteriora y como resultado el tono de color no puede mejorarse de ninguna manera.

Adicionalmente, se han realizado muchas propuestas respecto al uso de un compuesto de material compuesto que comprende un compuesto de titanio y otro compuesto metálico o similar. Por ejemplo, se propone que usando un compuesto que contiene titanio sólido obtenido hidrolizando una mezcla que comprende un compuesto de alcóxido de titanio o un haluro de titanio con un compuesto tal como magnesio. La actividad catalítica del compuesto de titanio mejorará y además mejorará la transparencia y el tono de color de un poliéster a obtener (documentos JP-A-2001-55434, JP-A-2001-64377).

Adicionalmente, se ha sabido que se obtendrá una alta actividad catalítica usando un co-precipitado obtenido por hidrólisis simultánea de un alquilato, alcoholato o carboxilato de titanio y un alquilato, alcoholato o carboxilato de un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o similares (documento JP-A-2002-503274). Sin embargo, de acuerdo con los estudios de los presentes inventores, se descubrió que el compuesto de material compuesto que comprende un compuesto de titanio y otro compuesto metálico o similar propuesto en las publicaciones está en estado sólido y es insoluble en un disolvente orgánico de por ejemplo, un componente diol como una materia prima para el poliéster y cuando se usa en forma de suspensión está disperso de manera en dicho disolvente orgánico (la suspensión tiene una turbidez mayor del 20% en una longitud de trayectoria de luz de 10 mm), la velocidad de la reacción de policondensación tiende a ser insuficiente y adicionalmente hay un problema por ejemplo, para manipular la eficacia. Adicionalmente, se descubrió que diversas propiedades físicas tales como el tono de color y la transparencia de un poliéster a obtener deben mejorarse adicionalmente.

Descripción de la invención

En estas circunstancias, un objeto de la presente invención es resolver los problemas anteriores en la producción de un poliéster empleando, por ejemplo, un compuesto de titanio como un catalizador de policondensación. En concreto, un objeto de la presente invención es proporcionar un catalizador de polimerización para un poliéster con el que un poliéster de excelente tono de color, transparencia, etc., puede producirse a una alta velocidad de reacción.

ES 2 343 703 T3

La presente invención proporciona un proceso para producir un poliéster de acuerdo con la reivindicación 1.

Breve explicación de los dibujos

La Figura 1 (a) y la Figura 1 (b) son una vista en planta y una vista frontal, respectivamente, que ilustran una placa moldeada escalonada para evaluación de las propiedades físicas, moldeadas en los Ejemplos.

Mejor modo para realizar la invención

La siguiente explicación respecto a constituyentes es un ejemplo típico de la realización de la presente invención.

El catalizador de polimerización para un poliéster de la presente invención comprende componentes que tienen al menos el siguiente elemento metálico (1) y el siguiente elemento metálico (2), con contenidos que satisfacen la siguiente (a) y está en estado líquido:

(1) al menos un elemento metálico seleccionado entre el grupo que consiste en elementos metálicos del grupo 4A de la tabla periódica,

(2) al menos un elemento metálico seleccionado entre el grupo que consiste en elementos metálicos del grupo 2A de la tabla periódica, aluminio, manganeso, hierro, cobalto, cinc, galio y germanio,

(a) cuando la cantidad total de átomos metálicos procedentes del elemento metálico anterior (1) está representada por t (mol/kg de catalizador), y la cantidad total de átomos metálicos procedente del elemento metálico anterior (2) está representada por m (mol/kg de catalizador), el valor de m/t está dentro del siguiente intervalo:

$$0,50 \leq m/t \leq 3,50$$

El elemento metálico del grupo 4A de la tabla periódica del elemento metálico (1) puede ser, por ejemplo, titanio, zirconio, o hafnio y entre ellos se prefiere titanio. Adicionalmente, el elemento metálico del grupo 2A de la tabla periódica del elemento metálico anterior (2) puede ser, por ejemplo, berilio, magnesio, calcio, estroncio o bario y entre estos elementos metálicos se incluyen aluminio, manganeso, hierro, cobalto, cinc, galio y germanio, prefiriéndose el elemento metálico del grupo 2A de la tabla periódica, hierro o cinc, más preferiblemente el elemento metálico del grupo 2A de la tabla periódica particularmente preferido es magnesio o calcio y entre ellos se prefiere magnesio.

Es esencial que el catalizador de polimerización para un poliéster en un estado líquido de la presente invención sea sustancialmente homogéneo y transparente y tenga una turbidez de como mucho el 20% en una trayectoria de luz con una longitud de 10 mm, y preferiblemente tenga una turbidez de como mucho el 10%. Si esta turbidez supera el intervalo anterior, por ejemplo, en un caso de, por ejemplo, una suspensión que tenga un catalizador sólido dispersado en un disolvente orgánico, la velocidad de reacción de la policondensación tiende a ser insuficiente y un poliéster que se quiere obtener tiende a ser de un mal tono de color y transparencia. La razón no está necesariamente clara aunque se considera que es porque el catalizador de polimerización para un poliéster de la presente invención es sustancialmente homogéneo y transparente y es un catalizador en estado líquido en el que los sitios activos están muy dispersos, mientras que por ejemplo, en una suspensión de un catalizador sólido, los sitios activos del catalizador están localizados en la superficie del catalizador sólido mientras que el número de sitios activos es pequeño, la velocidad de policondensación tiende a ser baja y el deterioro del tono de color debido a una reacción lateral tiende a ser relativamente notable. De lo contrario, se considera que es una de las razones que una sustancia sólida tal como el catalizador sólido funcione como agente nucleante de un poliéster a obtener y disminuye la transparencia.

Adicionalmente, un catalizador de polimerización que tiene una turbidez que supera el intervalo anterior, tal como un catalizador de polimerización en forma de suspensión que tiene un catalizador sólido disperso en un disolvente orgánico no es bueno para manejar la eficacia de manera que es difícil añadir una cantidad requerida muy pequeña del catalizador con precisión comparado con la adición de un catalizador líquido o la suspensión sedimenta en un tanque de almacenamiento de catalizador o en una línea de adición lo que conduce a formación de incrustaciones.

Aquí, la turbidez se determina poniendo un catalizador líquido en una celda que tiene una trayectoria de luz con una longitud de 10 mm y midiendo la turbidez mediante un turbidímetro a 23°C a una humedad relativa del 50% usando etilenglicol como control.

En el catalizador de polimerización para un poliéster de la presente invención, en vista de la velocidad de reacción de policondensación y el tono de color de un poliéster a obtener, cuando la cantidad total de átomos de metal derivados del elemento metálico anterior (1) está representada por t (mol/kg de catalizador) y la cantidad total de átomos metálicos derivados del elemento metálico anterior (2) está representada por m (mol/kg catalizador), el límite inferior de la proporción de los mismos (m/t) normalmente es 0,50, preferiblemente 1,00, más preferiblemente, 1,50, y el límite superior es normalmente 3,50, preferiblemente 2,90, más preferiblemente 2,40. Cuando m/t está dentro del intervalo anterior, la velocidad de la reacción de policondensación y un tono de color de un poliéster a obtener cuando se usa el catalizador de polimerización para un poliéster de la presente invención estará dentro de los intervalos preferidos.

ES 2 343 703 T3

Las cantidades de los elementos metálicos respectivos en los componentes que tienen el elemento metálico anterior (1) y el elemento metálico anterior (2) son preferiblemente tales que la cantidad total (t) de átomos derivados del elemento metálico anterior (1) es $0 < t \leq 4$ (mol/kg de catalizador) y la cantidad total (m) de los átomos derivados del elemento metálico anterior (2) es $0 < m \leq 7$ (mol/kg de catalizador) por kg del catalizador de polimerización para un poliéster. Particularmente, cuando el elemento metálico (1) es titanio y el elemento metálico (2) es magnesio se prefiere $0 < m \leq 3$ (mol/kg de catalizador) y $0 < m \leq 5$ (mol/kg de catalizador). Cuando m y t están dentro de los intervalos anteriores, la turbidez del catalizador de polimerización para un poliéster de la presente invención será estable dentro del intervalo preferido, como se ha especificado mediante la presente invención y como resultado la velocidad de reacción de policondensación y el tono de color de poliéster a obtener será estable dentro de los intervalos preferidos. Aquí, "la turbidez será estable dentro del intervalo preferido como se especifica en la presente invención" significa, por ejemplo, que no sólo la turbidez no aumentará en el momento de la preparación del catalizador de la presente invención, sino también que la turbidez no aumentará debido a la precipitación de componentes catalíticos cuando el catalizador de la presente invención se almacena a una alta temperatura. Adicionalmente, significa que la precipitación y formación de incrustaciones se inhibirán cuando el catalizador de la presente invención pasa a través de una parte de alta temperatura de una tubería de adición cuando se añade a un sistema de reacción de policondensación a una alta temperatura y el catalizador de polimerización se añade suavemente con una baja turbidez hasta el final. Sin embargo, esto no está particularmente limitado a dichos significados.

Adicionalmente, el catalizador de polimerización para un poliéster de la presente invención tiene un pH normalmente de como mucho 7, preferiblemente como mucho 6, más preferiblemente como mucho 5, particularmente preferiblemente como mucho 4, adicionalmente preferiblemente como mucho 3, y el pH es preferiblemente menor aunque no está particularmente limitado siempre y cuando se satisfaga el intervalo de turbidez anterior. Cuando el catalizador de polimerización para un poliéster de la presente invención tiene un pH dentro del intervalo anterior, la turbidez será estable dentro del intervalo preferido como se especifica en la presente invención y, como resultado, la velocidad de reacción de policondensación y el tono de color o transparencia de un poliéster a obtener serán estables dentro de los intervalos preferidos.

Para el que el pH esté dentro de un intervalo anterior, puede mencionarse, por ejemplo, un método de ajuste de los contenidos del elemento metálico anterior (1) y el elemento metálico anterior (2), un método de incorporación del siguiente componente (3) y/o el siguiente componente (4) en el catalizador de polimerización para un poliéster según lo requiera el caso:

(3) un disolvente orgánico y/o agua,

(4) al menos un ácido seleccionado entre el grupo que consiste en ácidos orgánicos y ácidos inorgánicos.

El disolvente orgánico para el componente (3) es preferiblemente un alcohol, más preferiblemente un disolvente orgánico que tiene una alta afinidad con un líquido de reacción para un poliéster tal como un diol como materia prima de un poliéster. Dicho disolvente orgánico puede ser, por ejemplo, un monoalcohol, o un poliol que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, específicamente un monoalcohol tal como metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol o nonanol, o un diol o un poliol que es un componente usado para la producción de un poliéster de la presente invención como se menciona posteriormente en este documento tal como etilenglicol, dietilenglicol, trimetilenglicol o tetrametilenglicol. Entre ellos se prefiere un diol y etilenglicol se prefiere particularmente.

El componente (3) en la presente invención es preferiblemente un disolvente orgánico y agua, particularmente preferiblemente la mezcla de agua y etilenglicol que es el disolvente orgánico particularmente preferido.

En dicho caso, como una cantidad preferida de agua, como se representa por la concentración en peso basada en el catalizador de polimerización entero para un poliéster, el límite inferior es normalmente del 1%, preferiblemente el 2%, más preferiblemente el 3% y un límite superior es normalmente del 30%, preferiblemente del 20%, más preferiblemente el 10%.

Cuando el disolvente orgánico y el agua se usan como componente (3) y el agua se usa en la cantidad preferida anterior, la turbidez del catalizador de polimerización para un poliéster de la presente invención será estable dentro del intervalo preferido y especificado por la presente invención y, como resultado, la velocidad de reacción de policondensación y el tono de color o la transparencia del poliéster a obtener será estable dentro de los intervalos preferidos.

Adicionalmente específicamente, el ácido orgánico del componente (4) puede ser, por ejemplo, un ácido monocarboxílico saturado alifático tal como ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido hexoico, ácido esteárico o ácido behénico, un ácido dicarboxílico saturado alifático y un anhídrido del mismo tal como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azélico, ácido sebácico, ácido undecadicarboxílico o ácido dodecadicarboxílico, un ácido dicarboxílico insaturado alifático y un anhídrido del mismo tal como ácido maleico o ácido fumárico, un ácido carboxílico, polihídrico, alifático y un anhídrido del mismo tal como ácido tricarbálico, un ácido dicarboxílico alicíclico y un anhídrido del mismo, tal como ácido hexahidroftálico o ácido hexahidroisofthálico, un ácido monocarboxílico aromático tal como ácido benzoico o ácido t-butilbenzoico, un ácido dicarboxílico aromático y un anhídrido del mismo tal como ácido ftálico, ácido isofthálico, ácido dibromoisofthálico, sulfoisofthalato sódico, ácido tereftálico, ácido fenilendioxi dicarboxílico, ácido 4,4'-difenil dicarboxílico, ácido

4,4'-difenil éter dicarboxílico, ácido 4,4'-difenil cetona dicarboxílico, ácido 4,4'-difenoxtano dicarboxílico, ácido 4,4'-difenilsulfona dicarboxílico o ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico, un ácido carboxílico polihídrico aromático y un anhídrido del mismo tal como ácido trimelítico, ácido trimésico o ácido piromelítico o un ácido hidroxicarboxílico o un ácido alcóxicarboxílico tal como ácido glicólico, ácido láctico, ácido cítrico, ácido gálico, ácido p-hidroxibenzoico, o ácido p-β-hidroxietoxibenzoico. Adicionalmente, el ácido inorgánico, por ejemplo, puede ser específicamente ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, o ácido nítrico. Entre ellos, se prefiere un ácido orgánico o un ácido carboxílico alifático tal como un ácido monocarboxílico saturado alifático tal como ácido acético o un ácido dicarboxílico saturado alifático y un anhídrido de los mismos tal como ácido succínico o un ácido hidroxicarboxílico saturado alifático tal como ácido láctico es más preferido, un ácido hidroxicarboxílico saturado alifático es particularmente preferido, y entre ellos se prefiere el ácido láctico.

El catalizador de polimerización para un poliéster de la presente invención está en un estado líquido que comprende componentes que tienen al menos el elemento metálico anterior (1) y el elemento metálico anterior (2) y está en un estado líquido mediante el compuesto del elemento metálico anterior (1) y/o el elemento metálico anterior (2) que es un compuesto líquido o mediante los compuestos del elemento metálico anterior (1) y el elemento metálico anterior (2) que se hacen reaccionar con o se disuelven en el disolvente orgánico y/o agua del componente anterior (3) o el ácido del componente anterior (4). Sin embargo, el catalizador de polimerización para un poliéster de la presente invención está preferiblemente en el último estado.

Cuando se usa un ácido orgánico como el componente anterior (4) el ácido orgánico puede usarse como el disolvente orgánico para el componente anterior (3).

Adicionalmente, el contenido del ácido del componente anterior (4) es preferiblemente, como mucho el 50% en peso basado en la totalidad del catalizador de polimerización para un poliéster.

Adicionalmente, como la proporción (A) (mol/kg de catalizador) del ácido del componente (4) en el catalizador de la presente invención a la cantidad total (m) (mol/kg de catalizador) de los átomos derivados del elemento metálico del componente (2), como la proporción de los mismos (A/m), el límite inferior es normalmente 1,6, preferiblemente 2,0, más preferiblemente 2,5 y el límite superior es normalmente 15, preferiblemente 8,0, más preferiblemente 5,0, adicionalmente preferiblemente 4,0. Cuando A/m está dentro del intervalo anterior, la turbidez y el pH del catalizador de polimerización para un poliéster de la presente invención estará establemente dentro de los intervalos preferidos como se especifica mediante la presente invención y, como resultado, la velocidad de reacción de policondensación y el tono de color o la transparencia de un poliéster a obtener será estable dentro de los intervalos preferidos.

El catalizador de polimerización para un poliéster de la presente invención se produce normalmente agitando y mezclando un compuesto del elemento metálico anterior (1) y un compuesto del elemento metálico anterior (2), preferiblemente estos compuestos y un disolvente orgánico y/o agua del componente anterior (3) y un ácido del componente anterior (4) usando un tanque de preparación equipado con un agitador.

El compuesto de un elemento metálico del grupo 4A de la tabla periódica del anterior (1) y el compuesto del elemento metálico del grupo 2A de la tabla periódica, aluminio, manganeso, hierro, cobalto, cinc, galio y germanio del anterior (2), por ejemplo, puede ser un óxido, hidróxido, alcóxido, sal de ácido alifático, oxalato, citrato, carbonato, haluro o un compuesto complejo de dichos elementos metálicos. Entre ellos, un compuesto sólido insoluble en agua o un disolvente orgánico es inapropiado.

Como un ejemplo de un compuesto preferido, específicamente el compuesto de un elemento metálico del grupo 4A de la tabla periódica del anterior (1) puede ser por ejemplo, titanato de tetra-n-propilo, titanato de tetra-i-propilo, titanato de tetra-n-butilo, tetrámero de titanato de tetra-n-butilo, titanato de tetra-t-butilo, acetil-tri-il-propil titanato, acetato de titanio, oxalato de titanio o cloruro de titanio y entre ellos un alcóxido de titanio tal como titanato de tetra-n-propilo, titanato de tetra-i-propilo, titanato de tetra-n-butilo, tetrámero de titanato de tetra-n-butilo, titanato de tetra-t-butilo o titanato de acetil-tri-i-propilo u oxalato de titanio se prefieren y se prefiere particularmente un alcóxido de titanio.

Adicionalmente el compuesto de un elemento metálico del grupo 2A de la tabla periódica, aluminio, manganeso, hierro, cobalto, cinc, galio y germanio del anterior (2) puede ser por ejemplo, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, alcóxido de magnesio, acetato de magnesio, carbonato de magnesio, óxido de calcio, hidróxido de calcio, acetato de calcio, carbonato de calcio, hidróxido de aluminio, isopropóxido de aluminio, butóxido de aluminio, acetilacetato de aluminio, acetato de aluminio, cloruro de aluminio, dióxido de manganeso, hidróxido de manganeso, acetato de manganeso, acetilacetato de hierro, acetato de hierro, oxalato de hierro, citrato de hierro, tricarbonilo (butadienilo) de hierro, acetato de cobalto, cloruro cobalto, hidróxido de cinc, acetilacetato de cinc, acetato de cinc, oxalato de cinc, óxido de germanio, etilenglicóxido de germanio o cloruro de germanio. Entre ellos un compuesto de un elemento metálico del grupo 2A de la tabla periódica se prefiere aluminio, hierro o cinc, un compuesto de un elemento metálico del grupo 2A de la tabla periódica es más preferido, acetato de magnesio o acetato de calcio es particularmente preferido y entre ellos se prefiere acetato de magnesio.

El catalizador de polimerización para un poliéster de la presente invención se produce agitando y mezclando el compuesto del elemento metálico anterior (1) y el compuesto del elemento metálico anterior (2), preferiblemente estos compuestos y el disolvente orgánico y/o agua del componente anterior (3) y/o el ácido del componente anterior (4). El

ES 2 343 703 T3

límite inferior de la temperatura en el momento de mezcla normalmente es de 0°C, preferiblemente 30°C, y el límite superior es normalmente 200°C, preferiblemente 150°C. El tiempo de mezcla es normalmente al menos 5 minutos, preferiblemente de 10 a 90 minutos. La presión en el momento de la mezcla no está particularmente limitada siempre y cuando el disolvente orgánico y/o el agua del componente anterior (3) se mantengan en fase líquida.

La proporción del compuesto del elemento metálico anterior (1) y el compuesto del elemento metálico anterior (2) y el disolvente orgánico y/o agua del componente anterior (3) y el ácido del componente anterior (4) es esencialmente tal que la cantidad total (t) de átomos derivados del elemento metálico anterior (1), la cantidad (m) de átomos derivados del elemento metálico anterior (2) y la proporción (m/t) de los mismos como se ha explicado anteriormente para el catalizador de polimerización para un poliéster se satisfacen preferiblemente de manera que la cantidad de agua del componente anterior (3) se satisface y preferiblemente de manera que el contenido de ácido del componente anterior (4) y la proporción (A/m) de la proporción (A) del ácido del componente anterior (4) en el catalizador a la cantidad total (m) de átomos derivados del elemento metálico anterior (2) se satisfacen.

Adicionalmente, el orden de mezcla no está particularmente limitado. Por ejemplo, cuando se usan el disolvente orgánico y/o agua del componente anterior (3) y el ácido del componente anterior (4), puede mencionarse, por ejemplo, un método de mezcla preliminar de los componentes (3) y (4) y después añadir a la mezcla el compuesto del elemento metálico anterior (1) y el compuesto del elemento metálico anterior (2) simultánea o secuencialmente (cualquiera puede añadirse en primer lugar), seguido de agitación y mezcla, un método que consiste en añadir (1) y (2) simultánea o secuencialmente (cualquiera de ellos se añade en primer lugar) a (3), seguido de agitación y mezcla y después añadir adicionalmente (4) a la mezcla seguido de agitación y mezcla, o un método que consiste en añadir (1) o (2) a (3), seguido de agitación y mezcla, y después añadir (4) a la mezcla seguido de agitación y mezcla y después añadir (2) o (1) seguido de agitación y mezcla.

En cada método, se prefiere mantener el pH de la mezcla tan bajo como sea posible, preferiblemente como mucho 7, más preferiblemente como mucho 5, adicionalmente, preferiblemente como mucho 3.

Por ejemplo, cuando un disolvente orgánico y agua se usan como componente (3) se prefiere un método que consiste en añadir (2) y (4) a (3), simultánea o secuencialmente (cualquiera de ellos se añaden en primer lugar), seguido de agitación y mezcla y después añadir (1) a la mezcla seguido de agitación y mezcla.

Empleando dicho intervalo y método preferidos, la turbidez del catalizador de polimerización para un poliéster de la presente invención será estable dentro del intervalo preferido, como se especifica en la presente invención y, como resultado, la velocidad de reacción de policondensación y el tono de color o transparencia de un poliéster a obtener será estable dentro de los intervalos preferidos.

El catalizador de polimerización para un poliéster de la presente invención producido por el método de producción anterior puede ser una simple mezcla del compuesto del elemento metálico anterior (1) y el compuesto del elemento metálico anterior (2) pueden formar un compuesto metálico en el que forman un compuesto mediante reacción o pueden estar en un estado tal que el compuesto del elemento metálico anterior (1), el compuesto del elemento metálico anterior (2) y un compuesto de material compuesto de los mismos co-existen y en cada caso pueden formar un compuesto de material compuesto que incluye adicionalmente el disolvente orgánico y/o agua del componente anterior (3) y/o el ácido del componente anterior (4). En cada caso, es esencial que la turbidez satisfaga el intervalo anterior.

Como el proceso para producir un poliéster de la presente invención, puede emplearse básicamente un proceso convencional para producir una resina de poliéster excepto que se usa el catalizador de polimerización para un poliéster de la presente invención. Un ejemplo del proceso convencional para producir una resina de poliéster puede ser un proceso que consiste en someter un componente de ácido dicarboxílico que contiene ácido tereftálico o su derivado que forma un éster como componente principal y un componente diol que contiene etilenglicol, como componente principal a una reacción de esterificación en un tanque de reacción de esterificación o a una reacción de intercambio de éster en presencia de un catalizador de intercambio de éster, transfiriendo el producto poliéster de bajo peso molecular obtenido que es un producto de reacción de esterificación o un producto de reacción de intercambio de éster a un tanque de policondensación y someterlo a una policondensación en estado fundido en presencia de un catalizador de policondensación. Este proceso de producción puede realizarse continuamente o de forma discontinua y no está limitado particularmente.

Como materias primas a usar para el proceso de producción de un poliéster de la presente invención, la proporción de ácido tereftálico o sus derivados que forman éster en el componente ácido dicarboxílico es preferiblemente al menos el 90% en moles, más preferiblemente al menos el 95% en moles, particularmente preferiblemente al menos el 99% en moles y la proporción de etilenglicol en el componente diol es preferiblemente al menos el 90% en moles, más preferiblemente al menos el 95% en moles, particularmente preferiblemente al menos el 97% en moles. Si la proporción del ácido tereftálico o su derivado que forma un éster en el componente ácido dicarboxílico o la proporción de etilenglicol en el componente diol es menor que el intervalo anterior, la resistencia mecánica, propiedades de barrera para gas y resistencia térmica de un poliéster a obtener como producto moldeado tienden a ser bajas.

El derivado que forma éster de ácido tereftálico puede ser, por ejemplo, un éster que tiene un grupo alquilo que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono o un haluro. Adicionalmente, como un componente de ácido dicarboxílico distinto de ácido tereftálico o su derivado que forma un éster puede usarse, por ejemplo, uno o más

ácidos dicarboxílicos tales como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido dibromoisoftálico, sulfoisofthalato sódico, ácido fenildioxi dicarboxílico, ácido 4,4'-difetil dicarboxílico, ácido 4,4'-difetil éter dicarboxílico, ácido 4,4'-difetil cetona dicarboxílico, ácido 4,4'-difenoxtano dicarboxílico, ácido 4,4'-difetilsulfona dicarboxílico, y ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico, ácidos dicarboxílicos alicíclicos tales como ácido hexahidrotereftálico y ácido hexahidroisofthalato y un ácido dicarboxílico alifático tal como ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecadicarboxílico, y ácido dodecadicarboxílico y su éster de alquilo que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono y su haluro, como componente polimerizable.

Adicionalmente, como un componente diol distinto de etilenglicol puede mencionarse, por ejemplo, dietilenglicol y la proporción de dietilenglicol en el componente diol es preferiblemente como mucho el 3,0% en moles incluyendo el contenido de un subproducto en el sistema de reacción, más preferiblemente al menos el 1,5% en moles y como mucho el 2,5% en moles. Como otro componente diol, por ejemplo, uno o más dioles alifáticos, tales como trimetilenglicol, tetrametilenglicol, pentametilenglicol, hexametilenglicol, octametilenglicol, decametilenglicol, neopentil glicol, 2-etil-2-butil-1,3-propano diol, polietilenglicol y politetrametilen éter glicol, dioles alicíclicos tales como 1,2-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,1-ciclohexanodimetilol, 1,4-ciclohexanodimetilol y 2,5-norbornanodimetilol dioles aromáticos tales como xilileno glicol, 4,4'-dihidroxibifenilo, 2,2-bis(4'-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(4'-hidroxietoxifenil)propano, bis(4-hidroxifenil)sulfona y ácido bis(4-β-hidroxietoxifenil)sulfónico y un óxido de etileno como producto de adición y un producto de adición de óxido de propileno de 2,2'-bis(4'-hidroxifenil)propano puede usarse como componente copolimerizable.

Adicionalmente, como un componente copolimerizable, pueden usarse, por ejemplo, uno o más ácidos hidroxicarboxílicos y ácidos alcoxicarboxílicos tales como ácido glicólico, ácido p-hidroxibenzoico y ácido p-β-hidroxietoxibenzoico, componentes monofuncionales tales como alcohol estearílico, heneicosanol, octacosanol, alcohol bencílico, ácido esteárico, ácido behénico, ácido benzoico, ácido t-butilbenzoico y ácido benzoilbenzoico y componentes trifuncionales y polifuncionales superiores tales como ácido tricarbálico, ácido trimelítico, ácido trimésico, ácido piromelítico, ácido naftaleno tetracarboxílico, y ácido gálico, trimetiloletano, trimetilolpropano, glicerol y pentaeritritol.

En la presente invención, el componente ácido dicarboxílico que contiene ácido tereftálico o su derivado que forma éster como componente principal, el componente diol que contienen etilenglicol como componente principal y el componente copolimerizable a usar según requiera el caso se mezclan normalmente y se preparan para la reacción de esterificación o la reacción de intercambio de éster de manera que el límite inferior de la proporción molar del componente diol al componente ácido dicarboxílico es normalmente de 1,02, preferiblemente 1,03, y el límite superior es normalmente de 2,0, preferiblemente 1,7.

En el caso de una reacción de intercambio de éster, normalmente se requiere un catalizador de intercambio de éster y se requiere una gran cantidad de dicho catalizador. Por consiguiente, como el proceso para producir un poliéster de la presente invención se prefiere un proceso de producción mediante una reacción de esterificación.

La reacción de esterificación realizada por ejemplo, mediante un único tanque de reacción de esterificación o un aparato de reacción multietapa que tiene una pluralidad de tanques de reacción de esterificación conectados en serie a reflujo de etilenglicol mientras se retira el agua formada por la reacción y el exceso de etilenglicol se saca del sistema hasta que la proporción de esterificación (la proporción de lo esterificado por una reacción con el componente diol entre los grupos carboxilo totales del componente ácido dicarboxílico de la materia prima) alcanza normalmente al menos el 90%, preferiblemente al menos el 93%. Adicionalmente, el peso molecular medio en número del producto de poliéster de bajo peso molecular como producto de reacción de esterificación es preferiblemente de 500 a 5.000.

Como ejemplos de las condiciones de reacción en la reacción de esterificación en el caso de un solo tanque de reacción de esterificación, la temperatura está normalmente a un nivel de 200 a 280°C, la presión relativa a la presión a la presión atmosférica está normalmente a un nivel de 0 a 400 kPa (de 0 a 4 kg/cm²G) y el tiempo de reacción a está a un nivel de 1 a 10 horas con agitación. En el caso de una pluralidad de tanques de reacción de esterificación, el límite inferior de la temperatura de reacción en el tanque de reacción de esterificación para la primera etapa es normalmente 240°C, preferiblemente 244°C, y el límite superior es normalmente 270°C preferiblemente 265°C; el límite inferior de la presión de reacción como la presión relativa respecto a la presión atmosférica es normalmente de 5 kPa (0,05 kg/cm²G), preferiblemente 10 kPa (0,1 kg/cm²G), y el límite superior es normalmente 300 kPa (3 kg/cm²G), preferiblemente 200 kPa (2 kg/cm²G); el límite inferior de la temperatura de reacción en la etapa final normalmente es de 250°C, preferiblemente 255°C, el límite superior es normalmente 280°C, preferiblemente 275°C; y la presión de reacción como la presión relativa a la presión atmosférica es normalmente de 0 a 150 kPa (de 0 a 1,5 kg/cm²G), preferiblemente de 0 a 130 kPa (de 0 a 1,3 kg/cm²G).

Adicionalmente, en la reacción de esterificación es posible suprimir la producción de dietilenglicol como subproducto de etilenglicol añadiendo una pequeña cantidad de por ejemplo, una amina terciaria tal como trietilamina, tri-n-butilamina o bencil dimetilamina, un hidróxido de amonio cuaternario tal como hidróxido de tetraetilamonio, hidróxido de tetra-n-butilamonio o hidróxido de trimetilbencilamonio o un compuesto básico tal como carbonato de litio, carbonato sódico, carbonato potásico, o acetato sódico.

Como un ejemplo de la policondensación en estado fundido, es común un método en el que la policondensación en estado fundido se realiza a presión reducida mientras que se destila el etilenglicol formado fuera del sistema mediante un único tanque de polimerización en estado fundido o un aparato de reacción multietapa que tiene una pluralidad

ES 2 343 703 T3

de tanques de policondensación en estado fundido conectados en serie, por ejemplo, un aparato que comprende un reactor de tipo tanque de mezcla perfecta equipado con paletas agitadoras para la primera etapa y reactores de tipo de flujo pistón horizontales equipados con paletas agitadoras para la segunda y tercera etapas.

5 Como ejemplos de las condiciones de reacción de la policondensación en estado fundido en el caso de un único tanque de policondensación la temperatura está normalmente a un nivel de 250 a 290°C, la presión se reduce gradualmente desde la presión atmosférica de manera que finalmente la presión absoluta normalmente estará a un nivel de 1,3 a 0,013 kPa (de 10 a 0,1 Torr) y el tiempo de reacción está a un nivel de 1 a 20 horas con agitación. Mientras, como ejemplo, en el caso de una pluralidad de tanques de policondensación, el límite inferior de la temperatura de reacción en el tanque de policondensación para la primera etapa es normalmente 250°C, preferiblemente 260°C y el límite superior es normalmente 290°C, preferiblemente 280°C; el límite superior de la presión de reacción como la presión absoluta es normalmente 65 kPa (500 Torr), preferiblemente 26 kPa (200 Torr) y el límite inferior normalmente 1,3 kPa (10 Torr) preferiblemente 2 kPa (15 Torr); el límite inferior de la temperatura de reacción en la etapa final es normalmente 265°C, preferiblemente 270°C y el límite superior es normalmente 300°C, preferiblemente 295°C; y el límite superior de la presión de reacción como la presión absoluta es normalmente 1,3 kPa (10 Torr), preferiblemente 0,65 kPa (5 Torr) y el límite inferior es normalmente 0,013 kPa (0,1 Torr), preferiblemente 0,065 kPa (0,5 Torr). Las condiciones de reacción para una etapa intermedia se seleccionan para que sean condiciones intermedias de las mismas, por ejemplo, como un ejemplo de condiciones de reacción para la segunda etapa en el aparato de reacción de tres etapas, el límite inferior de la temperatura de reacción es normalmente 265°C, preferiblemente 270°C y el límite superior es normalmente 295°C, preferiblemente 285°C y el límite superior de la presión de reacción como presión absoluta es normalmente 6,5 kPa (50 Torr), preferiblemente 4 kPa (30 Torr) y el límite inferior es normalmente 0,13 kPa (1 Torr), preferiblemente 0,26 kPa (2 Torr).

El proceso para producir un poliéster de la presente invención comprende esta reacción de policondensación en presencia del catalizador de polimerización anterior para un poliéster que preferiblemente coexiste con un compuesto de fósforo. Como compuesto de fósforo a usar, puede mencionarse, por ejemplo, específicamente un compuesto de fósforo pentavalente tal como ácido ortofosfórico, ácido polifosfórico, fosfato trimelítico, fosfato de trietilo, fosfato de tri-n-butilo, fosfato de trioctilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo, tris(trietilenglicol) fosfato, etil dietil fosfonoacetato, fosfato de ácido de metilo, fosfato ácido de etilo, fosfato ácido de isopropilo, fosfato ácido de butilo, fosfato de monobutilo, fosfato de dibutilo, fosfato de dioctilo o fosfato ácido de trietilenglicol o un compuesto de fósforo trivalente tal como ácido fosforoso, ácido hipofosforoso, fosfito de dietilo, fosfito de triisodecilo, fosfito de trisonildecilo o fosfito de trifenilo. Entre ellos, se prefieren ácido ortofosfórico, fosfato de tris(trietilenglicol), etil dietil fosfonoacetato, fosfato ácido de etilo, fosfato ácido de trietilenglicol o ácido fosforoso, es más preferido tri(trietilenglicol) fosfato, etil dietil fosfonoacetato, fosfato ácido de etilo o fosfato ácido de trietilenglicol y el fosfato ácido de etilo es particularmente preferido.

El catalizador de polimerización para un poliéster de la presente invención se añade preferiblemente en una etapa donde la proporción de esterificación alcanza al menos el 90% de manera que se obtiene eficazmente el efecto de la presente invención para producir un poliéster con un tono de color y transparencia excelentes a una alta velocidad de reacción. Como ejemplo de un proceso específico, el catalizador de polimerización se añade preferiblemente a un tanque de reacción de esterificación para la etapa final en un aparato de reacción multietapa o al producto de reacción de esterificación en la etapa de transporte desde el tanque de reacción de esterificación a la etapa de policondensación en estado fundido. Particularmente, el catalizador de polimerización se añade más preferiblemente al producto de reacción de esterificación en la etapa de transporte desde el tanque de reacción a la etapa de policondensación en estado fundido.

Adicionalmente, la adición del compuesto de fósforo al sistema de reacción se realiza preferiblemente antes de la adición del catalizador de polimerización para un poliéster, con lo que la policondensabilidad en estado fundido y la policondensabilidad en fase sólida y la transparencia y el tono de color de un producto moldeado formado a partir de una resina de poliéster a obtener será favorable.

Adicionalmente, cuando el catalizador de polimerización para un poliéster de la presente invención se añade al sistema de reacción puede diluirse con un disolvente tal como etilenglicol dependiendo del rendimiento del equipo de reacción o la bomba de carga.

Adicionalmente, en el proceso para producir un poliéster de la presente invención, por ejemplo, las cantidades del catalizador de polimerización para un poliéster y el compuesto de fósforo son preferiblemente tales que la cantidad total (T (mol/ton)) de átomos derivados del elemento metálico anterior (1), la cantidad total (M (mol/ton)) de átomos derivados del elemento metálico anterior (2) y la cantidad total (P (mol/ton)) de átomos de fósforo derivados del compuesto de fósforo satisfacen las siguientes fórmulas (I), (II) y (III):

$$0,002 \leq T \leq 1 \quad (I)$$

$$0,04 \leq M \leq 5 \quad (II)$$

$$0,02 \leq P \leq 4 \quad (III)$$

ES 2 343 703 T3

Adicionalmente, en la presente invención, la cantidad total (T (mol/ton)) de átomos derivados del elemento metálico anterior (1) satisface más preferiblemente la siguiente fórmula (I'), particularmente preferiblemente la siguiente fórmula (I''). Si la cantidad total de átomos derivados del elemento metálico anterior (1) es menor que el valor a la izquierda de la fórmula la policondensabilidad tiende a disminuir y por otro lado si supera el valor del lado derecho de la siguiente fórmula (I''), el tono de color de un poliéster tiende a amarillear y el contenido de acetaldehído en un producto moldeado tiende a ser alto:

$$0,002 \leq T \leq 0,5 \quad (I')$$

$$0,002 \leq T \leq 0,2 \quad (I'')$$

Adicionalmente en la presente invención, la cantidad total (M (mol/ton)) de átomos derivados del elemento metálico anterior (2) satisface más preferiblemente la siguiente fórmula (II'), Si la cantidad total de átomos derivados del elemento metálico anterior (2) es menor que el valor del lado izquierdo, la policondensabilidad tiende a disminuir y si supera el valor del lado derecho la policondensabilidad, particularmente la policondensabilidad en fase sólida como se describe posteriormente en este documento, tiende a disminuir:

$$0,04 \leq M \leq 3 \quad (II')$$

Adicionalmente en la presente invención, la cantidad total (P (mol/ton)) de átomos de fósforo derivados del compuesto de fósforo satisface más preferiblemente la siguiente fórmula (III'), particularmente preferiblemente la siguiente fórmula (III''). Si la cantidad total de átomos de fósforo derivados del compuesto de fósforo anterior es menor que el valor a la izquierda de las fórmulas, el contenido de acetaldehído en el poliéster tiende a ser alto y si se supera el valor al lado derecho de la fórmula (III''), la policondensabilidad, particularmente la policondensabilidad en fase sólida como se describe posteriormente en este documento, tiende a disminuir:

$$0,02 \leq P \leq 3 \quad (III')$$

$$0,02 \leq P \leq 2 \quad (III'')$$

Adicionalmente en la presente invención, en un caso en el que el elemento metálico anterior (1) sea titanio y el elemento metálico anterior (2) sea magnesio, la cantidad total (T1 (mol/ton)) de átomos de titanio derivados del compuesto de titanio del anterior (1), la cantidad total (M1 (mol/ton)) de átomos de magnesio derivados del magnesio del anterior (2) y la cantidad total (P1 (mol/ton)) de átomos de fósforo derivados del compuesto de fósforo satisface preferiblemente las siguientes fórmulas (I₁), (II₁) y (III₁):

$$0,020 \leq T1 \leq 0,200 \quad (I_1)$$

$$0,040 \leq M1 \leq 0,400 \quad (II_1)$$

$$0,020 \leq P1 \leq 0,300 \quad (III_1)$$

Adicionalmente, la cantidad total (T1 (mol/ton)) de átomos de titanio derivados de titanio del (1) anterior satisface más preferiblemente la siguiente fórmula (I₁'), particularmente preferiblemente satisface la siguiente fórmula (I₁''). Adicionalmente, la cantidad total (M1 (mol/ton)) de átomos de magnesio derivados de magnesio del anterior (2) más preferiblemente satisface la siguiente fórmula (II₁'), particularmente preferible satisface la siguiente fórmula (II₁''). Adicionalmente, la cantidad total (P1 (mol/ton)) de átomos de fósforo derivados del compuesto de fósforo más preferiblemente satisface la siguiente fórmula (III₁') particularmente preferiblemente satisface la siguiente fórmula (III₁'') especialmente preferiblemente satisface la siguiente fórmula (III₁'''):

$$0,060 \leq T1 \leq 0,100 \quad (I_1)'$$

$$0,070 \leq T1 \leq 0,090 \quad (I_1'')$$

$$0,060 \leq M1 \leq 0,300 \quad (II_1)'$$

$$0,110 \leq M1 \leq 0,220 \quad (II_1'')$$

$$0,050 \leq P1 \leq 0,200 \quad (III_1)'$$

$$0,080 \leq P1 \leq 0,180 \quad (III_1'')$$

$$0,090 \leq P1 \leq 0,150 \quad (III_1''')$$

Adicionalmente, la proporción (M1/P1) de la cantidad total (M1 (mol/ton)) de átomos de magnesio derivados del compuesto de magnesio del anterior (2) a la cantidad total (P1 (mol/ton)) de átomos de fósforo derivados del compuesto de fósforo anterior preferiblemente satisface la siguiente fórmula (IV₁), más preferiblemente satisface la siguiente

ES 2 343 703 T3

fórmula (IV₁''), particularmente preferiblemente satisface la siguiente fórmula (IV₁'''). Adicionalmente, la proporción (M1/T1) de la cantidad total (M1 (mol/ton)) de átomos de magnesio derivados del compuesto de magnesio del anterior (2) a la cantidad total (T1 (mol/ton)) de átomos de fósforo derivados del compuesto de fósforo anterior preferiblemente satisface la siguiente fórmula (V₁), más preferiblemente satisface la siguiente fórmula (V₁'), particularmente preferiblemente satisface la siguiente fórmula (V₁'''), especialmente preferiblemente satisface la siguiente fórmula (V₁'''). Si (M1/P1) es menor que el valor a la izquierda de la fórmula (IV₁'') y se hace más pequeño, la policondensabilidad de un poliéster tiende a disminuir y el tono de color tiende a amarillear. Por otro lado, si (M1/P1) supera el valor a la derecha de la fórmula (V₁''') y se hace mayor, la policondensabilidad, particularmente la policondensabilidad en fase sólida como se describe posteriormente en este documento, tiende a disminuir y el tono de color tiende a disminuir. Adicionalmente, si (M1/T1) es menor que el valor a la izquierda de la fórmula (V₁''') y se hace más pequeño la policondensabilidad de un poliéster tiende a disminuir y el tono de color tiende a amarillear. Por otro lado, si (M1/P1) supera el valor a la derecha de la fórmula (V₁''') y se hace mayor, la policondensabilidad, particularmente la policondensabilidad en fase sólida como se describe posteriormente en este documento, tiende a disminuir y el tono de color tiende a disminuir:

$$\begin{array}{ll} 0,50 \leq M1/P1 \leq 3,00 & (IV_1) \\ 0,90 \leq M1/P1 \leq 1,80 & (IV_1') \\ 1,10 \leq M1/P1 \leq 1,50 & (IV_1'') \\ 0,20 \leq M1/T1 \leq 4,00 & (V_1) \\ 0,50 \leq M1/T1 \leq 3,50 & (V_1') \\ 1,00 \leq M1/T1 \leq 2,90 & (V_1'') \\ 1,50 \leq M1/T1 \leq 2,40 & (V_1''') \end{array}$$

Adicionalmente, la cantidad total (T1 (mol/ton)) de átomos de titanio derivados del compuesto de titanio del anterior (1), la cantidad total (M1 (mol/ton)) de átomos de magnesio derivados del compuesto de magnesio del anterior (2) y la cantidad total (P1 (mol/ton)) de átomos de fósforo derivados del compuesto de fósforo satisfacen las fórmulas anteriores respectivas y a parte (P1/M1/T1) preferiblemente satisface las siguientes fórmulas (IV₁'), más preferiblemente satisface la siguiente fórmula (IV₁''), particularmente preferiblemente satisface la siguientes fórmulas (IV₁'''). Si (P1/M1/T1) es menor que el valor a la izquierda de la siguiente fórmula en (VI₁'') y se hace menor, el tono de color de un poliéster tiende a amarillear y si supera el valor a la derecha de la siguiente fórmula (VI₁''') y se hace mayor, la policondensabilidad, particularmente la policondensabilidad en fase sólida como se describe posteriormente en este documento, tiende a disminuir:

$$\begin{array}{ll} 3,0 \leq P1/M1/T1 \leq 19,0 & (VI_1) \\ 5,0 \leq P1/M1/T1 \leq 15,0 & (VI_1') \\ 8,0 \leq P1/M1/T1 \leq 12,0 & (VI_1'') \end{array}$$

En el proceso para producir un poliéster de la presente invención las proporciones representadas por las fórmulas respectivas anteriores basadas en la cantidad total de átomos derivados del elemento metálico anterior (1), la cantidad total de átomos derivados del elemento metálico anterior (2) y la cantidad total de átomos de fósforo derivados del compuesto de fósforo en el catalizador de polimerización para un poliéster de la presente invención están en intervalos más adecuados también en vista del contenido de dietilenglicol, el contenido de acetaldehído en un poliéster y en un producto moldeado y propiedades de retención de aroma.

El poliéster a obtener por la policondensación en estado fundido tiene una viscosidad intrínseca ($[\eta]$) como valor medido a 30°C en un líquido mezcla de fenol/tetracloroetano (proporción de mezcla: 1/1) como un disolvente de manera que el límite inferior normalmente es de 0,35 dl/g, preferiblemente 0,50 dl/g y el límite superior normalmente es de 0,75 dl/g, preferiblemente 0,65 dl/g. Si la viscosidad intrínseca ($[\eta]$) es menor que el intervalo anterior, la propiedad de extracción del tanque de policondensación como se describe posteriormente en este documento tiende a ser mala. Por otro lado, si se supera el límite anterior tiende a ser difícil reducir el contenido de acetaldehído en el poliéster obtenido.

El poliéster obtenido por la policondensación en estado fundido normalmente se extrae en forma de una hebra desde una salida de descarga proporcionada en el fondo del tanque de policondensación y mientras se enfría con agua o después de que se enfría con agua, se corta mediante una cortadora en partículas tales como gránulos o astillas. Adicionalmente, dichas partículas después de la policondensación en estado fundido se someten preferiblemente a policondensación en fase sólida. La policondensación en fase sólida se realiza, por ejemplo, calentando dichas partículas en una atmósfera de un gas inerte tal como nitrógeno, dióxido de carbono o argón a una presión elevada de normalmente como mucho 100 kPa (1 kg/cm²G), preferiblemente como mucho 20 kPa (0,2 kg/cm²G) a una presión relativa

ES 2 343 703 T3

a la presión atmosférica normalmente para un nivel de 5 a 30 horas o a presión reducida con una presión absoluta de manera que el límite superior normalmente es de 6,5 kPa (50 Torr), preferiblemente 1,3 kPa (10 Torr) y el límite inferior es normalmente 0,013 kPa (0,1 Torr), preferiblemente 0,065 kPa (0,5 Torr) normalmente para un nivel de 1 a 20 horas a una temperatura de límite inferior de normalmente 190°C, preferiblemente 195°C y una temperatura del límite superior de normalmente 230°C, preferiblemente 225°C. Mediante esta policondensación en fase sólida es posible aumentar adicionalmente el grado de polimerización y reducir la cantidad de subproductos tales como acetaldehído.

Adicionalmente, antes de la policondensación en fase sólida se prefiere cristalizar la superficie de las partículas de poliéster. Como un método para cristalizar la superficie de las partículas de poliéster, por ejemplo, normalmente se realiza el calentamiento de las partículas de poliéster en una atmósfera de un gas inerte en una atmósfera de vapor o en una atmósfera de gas inerte que contiene vapor a una temperatura límite inferior de normalmente 120°C, preferiblemente 130°C y una temperatura de límite superior de normalmente 200°C, preferiblemente 190°C para un nivel de 1 minuto a 4 horas. Particularmente, se prefiere realizar el calentamiento en una atmósfera de vapor para mejorar la velocidad de cristalización del poliéster y reducir adicionalmente el contenido de acetaldehído en el poliéster obtenido.

El poliéster obtenido por la policondensación en fase sólida tiene una viscosidad intrínseca ($[\eta]$) como valor medido a 30°C en un líquido mezcla de fenol/tetracloroetano (proporción en peso: 1/1) como un disolvente de manera que el límite inferior normalmente es de 0,70 dl/g, preferiblemente 0,73 dl/g y el límite superior es normalmente de 0,90 dl/g preferiblemente, 0,85 dl/g. Si la viscosidad intrínseca ($[\eta]$) es menor que el intervalo anterior, la resistencia mecánica como producto moldeado tiende a disminuir. Por otro lado, si se supera el límite anterior tiende a ser difícil suprimir la formación de acetaldehído o similar como subproductos en el momento del moldeo por fusión en algunos casos.

El poliéster obtenido por la policondensación en estado fundido o policondensación en fase sólida anterior puede someterse al siguiente tratamiento para inactivar el catalizador de polimerización contenido. Como un tratamiento para inactivar el catalizador de polimerización el tratamiento con agua que consiste en sumergirlo en agua caliente a al menos 40°C durante al menos 10 minutos, tratamiento con vapor que consiste en poner en contacto con un vapor o gas que contiene vapor a al menos 60°C durante al menos 30 minutos, el tratamiento con un disolvente orgánico, el tratamiento con una solución ácida acuosa o solución orgánica de por ejemplo, diversos ácidos minerales, ácidos orgánicos, ácido fosfórico, ácido fosforoso o un fosfato, el tratamiento con una solución acuosa alcalina o solución orgánica de por ejemplo, un metal del grupo 1A o 2A de la tabla periódica o una amina pueden realizarse habitualmente.

El poliéster producido por el proceso de producción de la presente invención tiene un valor de coordenada de color b de la fórmula de diferencia de color de Hunter en el sistema de color Lab como se describe en la Referencia 1 del documento JIS Z8730, de preferiblemente como mucho 4,0, más preferiblemente como mucho 3,0, particularmente preferiblemente como mucho 2,0 para suprimir el tono de color amarillo de un producto moldeado. Adicionalmente, tiene un valor de brillo psicométrico L preferiblemente de al menos 85, más preferiblemente al menos 88.

Para que el valor de la coordenada de color b esté dentro del intervalo anterior, puede añadirse un agente del denominado tono orgánico. Dicho agente de tono orgánico puede ser por ejemplo, un colorante o pigmento tal como el disolvente azul 104, el disolvente rojo 335, el disolvente violeta 36, el pigmento azul 29, 15:1 o 15:3, el pigmento rojo 187 o 263 o el pigmento violeta 19. La cantidad de adición es preferiblemente como mucho 3,0 ppm, más preferiblemente como mucho 2,0 ppm, particularmente preferiblemente como mucho 1,5 ppm, especialmente preferiblemente como mucho 1,0 ppm, con vistas a suprimir la disminución en el valor de brillo psicométrico L. El tiempo de adición del agente de tono orgánico puede ser cualquiera desde la etapa de producir el poliéster a la etapa de moldeo y no está limitado particularmente.

Por adición del agente de tono orgánico el valor de la coordenada de color b puede llevarse a como mucho 1,0 mientras que se mantiene el valor de brillo psicométrico L preferiblemente menor de 80, más preferiblemente al menos 83.

Adicionalmente, el poliéster producido por el proceso de producción de la presente invención tiene una turbidez de preferiblemente como mucho el 0,5%, más preferiblemente como mucho el 3,0% en forma de una placa moldeada que tiene un espesor de 5 mm formada por moldeo por inyección a 280°C. Adicionalmente, tiene una turbidez de preferiblemente como mucho el 40%, más preferiblemente como mucho el 20%, particularmente preferiblemente como mucho el 10% en forma de una placa moldeada que tiene un espesor de 5 mm formada por un moldeo por inyección a 270°C.

El poliéster producido por el proceso de producción de la presente invención tiene un contenido de acetaldehído de preferiblemente como mucho 3,0 ppm, más preferiblemente como mucho 2,0 ppm con vistas a suprimir las malas influencias de los productos moldeados tales como botellas, por ejemplo, sobre el aroma y el sabor del contenido. El contenido de acetaldehído en un producto moldeado formado por un moldeo por inyección a 280°C es preferiblemente como mucho 23 ppm, más preferiblemente como mucho 20 ppm, particularmente preferiblemente como mucho 18 ppm, especialmente preferiblemente como mucho 15 ppm.

Adicionalmente el poliéster producido por el proceso de producción de la presente invención tiene un contenido trimérico cíclico de preferiblemente como mucho el 0,60% en peso, más preferiblemente como mucho el 0,50% en

peso, particularmente preferiblemente como mucho el 0,40% en peso con vistas a prevenir que un molde se tiña en el momento del moldeo de por ejemplo, botellas y confiera transparencia a los productos moldeados.

El poliéster producido por el proceso de producción de la presente invención puede moldearse, por ejemplo, en una preforma por moldeo de inyección seguido de estirado por moldeo por soplado o moldeo en un parison por extrusión, seguido de moldeo por soplado para obtener una botella o similar. De lo contrario, puede formarse en una lámina por extrusión seguido de formación por calor para obtener una bandeja, un recipiente o similar o dicha lámina puede estirarse biaxialmente para obtener una película o similar que será particularmente útil para envasar materiales para productos alimentarios y bebidas. Entre ellos, es particularmente adecuado para moldear la preforma obtenida por moldeo por inyección en una botella por un método de moldeo por soplado por estirado biaxial y es adecuado por ejemplo, para un recipiente para por ejemplo, una bebida carbonatada o una bebida alcohólica o un líquido estacional tal como una salsa, un salsa regular, un vino para arroz dulce Japonés para cocinar o postres, o después de ajustar el calor para un recipiente para una bebida tal como un zumo de frutas, una bebida vitamínica, un te aromático o agua mineral.

Ejemplos

Ahora, la presente invención se describirá con mayor detalle con referencia a los Ejemplos.

Ejemplo 1

Preparación del catalizador de polimerización para un poliéster

Un líquido mixto que comprende 41 partes en peso de dietilenglicol y 4 partes en peso de agua se puso en un tanque de preparación equipado con un agitador a presión normal a temperatura ambiente, se añadieron 1,5 partes en peso de acetato de magnesio tetrahidrato al líquido mixto, se agitaron y se disolvieron y adicionalmente se añadieron 3,8 partes en peso de una solución acuosa al 98% de ácido láctico (0,777 mol/kg de ácido láctico por 1 kg de catalizador), se agitaron y se mezclaron y después se añadieron 2,4 partes en peso de titanato de tetra-n-butilo seguido de agitación durante 30 minutos para disolución, preparando de esta manera un catalizador de polimerización A-3 para un poliéster. Este catalizador A-3 contenía 6.200 ppm (0,129 mol/kg) de átomos de titanio y 3.100 ppm (0,128 mol/kg) de átomos de magnesio y tenía un pH de 4 y una turbidez del 5% en una trayectoria de luz con una longitud de 10 mm medida por los siguientes métodos. La composición y valores analizados del catalizador se muestran en la Tabla 1.

pH del catalizador

Usando un sistema de valoración automático "Modelo AUT-501" fabricado por DK TOA CORPORATION, se sumergió un electrodo de pH en un catalizador líquido en la atmósfera del aire y se leyó un valor medido.

Turbidez del catalizador

Usando un turbidímetro "NDH-300A" fabricado por NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES CO., LTD., un catalizador líquido se puso en una celda con una trayectoria de luz con una longitud de 10 mm y la transmitancia de luz total (Tt (%)) y la transmitancia difusa (Td (%)) se midieron a 23°C a una humedad relativa del 50% usando etilenglicol como control y la turbidez se calculó a partir de la siguiente fórmula:

$$(Td/Tt) \times 100 (\%)$$

Producción del poliéster

A un tanque de reacción de esterificación que tiene 60 partes en peso de un oligómero de etilentereftalato que tiene un grado de polimerización medio de 6 cargado previamente en su interior y mantenido a una temperatura de 250°C a una presión de $1,2 \times 10^5$ Pa, se le suministró una suspensión que comprende 43 partes en peso de ácido tereftálico y 19 partes en peso de etilenglicol durante un periodo de 4 horas para realizar una reacción de esterificación y una vez completado el suministro la reacción de esterificación se realizó durante 1 hora más y después 60 partes en peso del producto de esterificación obtenido se transportaron a un tanque de policondensación.

Después, al tanque de policondensación al que se transportó el producto de esterificación a través de una tubería del mismo, se le añadió fosfato ácido de etilo en forma de una solución de etilenglicol en una cantidad tal que la cantidad total P de átomos de fósforo por tonelada de poliéster a obtener sería de 0,210 mol/ton y cinco minutos más tarde, 0,048 partes en peso del catalizador A-3 obtenido anteriormente (una cantidad tal que la cantidad total M de átomos de magnesio sería de 0,103 mol/ton y la cantidad total P de átomos de titanio sería de 0,104 mol/ton por cada tonelada de poliéster a obtener). Después, mientras que la temperatura del sistema aumentaba de 250°C a 280°C durante un periodo de dos horas y media y la presión se reducía de presión normal a 4×10^2 Pa durante un periodo de 1 hora y la presión se mantenía, se realizó la policondensación de fusión hasta que la viscosidad intrínseca $[\eta]$ del poliéster obtenido se hizo 0,60 dl/g. Después, el producto se extrajo en forma de hebra a partir de una salida de descarga proporcionada en la parte inferior del tanque de policondensación, se enfrió con agua y después se cortó en astillas, con lo que se produjeron astillas de poliéster policondensado fundido.

ES 2 343 703 T3

Después, las astillas de poliéster policondensado fundido obtenidas anteriormente se suministraron continuamente para cristalización a un cristalizador de agitación mantenido a aproximadamente 160°C de manera que el tiempo de retención sería de aproximadamente 5 minutos y después se secaron en un horno inerte “modelo IPHH-201” fabricado por ESPEC Corp. en una corriente de nitrógeno a 40 l/min a 160°C durante 2 horas y después se calentaron a 210°C durante un período de manera que la viscosidad intrínseca ($[\eta_2]$) del poliéster obtenido se hizo de 0,75 dl/g para policondensación en fase sólida. La viscosidad intrínseca ($[\eta_1]$) del poliéster policondensado fundido y la viscosidad intrínseca ($[\eta_2]$) del poliéster policondensado en fase sólida se midieron por el siguiente método y la velocidad de policondensación en estado fundido (V1) y la velocidad de policondensación en fase sólida (V2) se calcularon a partir de los valores obtenidos de acuerdo con la siguiente fórmula y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Viscosidad intrínseca $[\eta_1]$, $[\eta_2]$

Se disolvieron 0,5 g de una muestra de poliéster pulverizado por congelación a una concentración (c) de 1,0 g/dl en un líquido mixto de fenol/tetracloroetano (proporción en peso: 1/1). Un poliéster policondensado en estado fundido se disolvió a 110°C y un poliéster policondensado en fase sólida se disolvió a 120°C cada uno durante un período de 30 minutos. Después, mediante un viscosímetro capilar Ubbelohde se midió la viscosidad relativa (η_{rel}) al disolvente a 30°C y se obtuvo la proporción (η_{sp}/c) de viscosidad específica (η_{sp}) obtenida a partir de esta viscosidad relativa (η_{rel})-1 a la concentración (c). De una manera similar, se obtuvieron las proporciones correspondientes (η_{sp}/c) cuando la concentración (c) era de 0,5 g/dl, 0,2 g/dl y 0,1 g/dl, respectivamente. A partir de estos valores, se obtuvo una proporción (η_{sp}/c) cuando la concentración (c) se extrapoló para que fuera 0, para cada una de las viscosidades intrínsecas $[\eta_1]$ y $[\eta_2]$.

Velocidad de policondensación en estado fundido (V1) y velocidad de policondensación en fase sólida (V2)

Velocidad de policondensación en estado fundido (V1) = $[\eta_1]$ /tiempo de policondensación en estado fundido (Tm)

Velocidad de policondensación en fase sólida (V2) = ($[\eta_2] - [\eta_1]$)/tiempo de policondensación en fase sólida (Ts)

Adicionalmente, con respecto a las astillas de poliéster policondensado en fase sólida obtenidas los contenidos de elemento metálico derivado del catalizador o similar, el valor de la coordenada de color b y la turbidez de una placa moldeada se midieron mediante los siguientes métodos y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Contenidos de átomos metálicos

2,5 g de una muestra de poliéster se convirtieron en cenizas y se descompusieron completamente con peróxido de hidrógeno en presencia de ácido sulfúrico de acuerdo con un método normal y después se ajustaron con agua destilada a un volumen constante de 50 ml y con respecto a esta muestra el análisis cuantitativo se realizó mediante un espectrómetro de emisión de plasma “Modelo ICP-AES JY46P”, fabricado por JOBIN YVON COMPANY, con lo que se calculó la cantidad total T (mol/ton) como átomos de titanio, la cantidad total M (mol/ton) como átomos de magnesio y la cantidad total P (mol/ton) de átomos de fósforo por tonelada de poliéster.

Tono de color

Una muestra de poliéster se llenó en una celda colorimétrica de polvo cilíndrica que tenía un diámetro interno de 30 mm y una profundidad de 12 mm y mediante un medidor de diferencia de color colorimétrico “ND-300A” fabricado por NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES CO., LTD., el valor de coordenada de color b de la fórmula de diferencia de color de Hunter en el sistema de color Lab como se describe en la Referencia 1 del documento JIS Z8730, se obtuvo como un sencillo valor medio de los valores medidos a cuatro posiciones girando la celda cada 90° mediante un método de reflexión.

Turbidez de la placa moldeada

Las astillas de poliéster se secaron a 160°C durante 4 horas en una corriente de nitrógeno de 40 l/min en un horno inerte “Modelo IPHH-201” fabricado por ESPEC Corp., y después mediante una máquina de moldeo por inyección “M-70AII-DM” fabricada por Meiki Co., Ltd., una placa moldeada escalonada que tenía una forma como se muestra en la Figura 1 que tenía un tamaño de 50 mm x 100 mm y un espesor de seis etapas que variaba de 6 mm a 3,5 mm en una dirección transversal con cada etapa de 0,5 mm se moldeó por inyección a una temperatura del cilindro de 280°C, a una contrapresión de 5×10^5 Pa, a una velocidad de inyección de 40 cc/s, a una presión de permanencia de 35×10^5 Pa, a una temperatura de moldeo de 25°C, con un ciclo de moldeo de aproximadamente 75 segundos. En la Figura 1, G indica una parte de puerta. Con respecto a la parte que tiene un espesor de 5,0 mm (parte C en la Figura 1) en la placa moldeada obtenida la turbidez se midió mediante un turbidímetro “NDH-300A”, fabricado por NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES CO., LTD.

ES 2 343 703 T3

Ejemplo comparativo 1-1

Ejemplo de acuerdo con el ejemplo 6 del documento JP-A-2002-179781

5 *Producción del poliéster*

La policondensación en estado fundido se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que en el tanque de policondensación al que se transportó el producto de reacción de esterificación a través de una tubería del mismo en lugar del catalizador A-3, se añadió titanato de tetra-n-butilo en forma de solución en etilenglicol al 0,5% en peso una cantidad tal que la cantidad total T en forma de átomos de titanio sería de 0,104 mol/ton, 5 minutos después se añadió acetato de magnesio tetrahidrato en forma de 0,6% en peso de solución de etilenglicol en una cantidad tal que la cantidad total M de átomos de magnesio por cada tonelada del poliéster obtenido sería de 0,103 mol/ton y 5 minutos después se añadió fosfato ácido de etilo en forma de una solución de etilenglicol adicionalmente en una cantidad tal que la cantidad total P en forma de átomos de fósforo por cada tonelada del poliéster obtenido sería de 0,210 mol/ton. Después, la policondensación en fase sólida se realizó para producir un poliéster, y se realizaron evaluaciones de la misma manera. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

En el Ejemplo Comparativo 1-1, los catalizadores de policondensación se añadieron de forma dividida comparado con el Ejemplo 1. Como resultado, la velocidad de policondensación era baja y el poliéster obtenido tenía un tono de color y transparencia deteriorados.

Ejemplo comparativo 1-2

25 *Producción del poliéster*

La policondensación en estado fundido se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que en el tanque de policondensación al que se transportó el producto de la reacción de esterificación a través de una tubería del mismo, se añadió fosfato ácido de etilo en forma de una solución en etilenglicol en una cantidad tal que la cantidad total P como átomos de fósforo por cada tonelada del poliéster obtenido sería de 0,210 mol/ton y cinco minutos después en lugar del catalizado A-3, se añadió una mezcla de una solución de etilenglicol al 0,6% en peso de acetato de magnesio tetrahidrato y 0,5% en peso de solución de etilenglicol al 0,5% de titanato de tetra-n-butilo (cuando se mezclan, se formaron precipitados blancos y la mezcla tenía una turbidez del 55% en una trayectoria de luz con una longitud de 10 mm) en una cantidad tal que la cantidad total M en forma de átomos de magnesio sería de 0,103 mol/ton y la cantidad total de átomos de titanio sería de 0,104 mol/ton por cada tonelada del poliéster obtenido. Después, la policondensación en fase sólida se realizó para producir un poliéster y se realizan evaluaciones de la misma manera. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Un catalizador de policondensación que tiene una turbidez aumentada se añadió en el Ejemplo Comparativo 1-2 comparado con el Ejemplo 1. Como resultado, la velocidad de policondensación era baja y el poliéster obtenido tenía un tono de color y transparencia deteriorados.

Ejemplo comparativo 1-3

Ejemplo de acuerdo con el ejemplo 2 del documento JP-A-2001-64377

Preparación del catalizador de polimerización para un poliéster

Se pusieron 500 ml de agua desionizada en un vaso de precipitados de vidrio de 1.000 ml, se añadieron 0,15 g de hidróxido de magnesio anhidro seguido de agitación para disolución, después la dispersión se enfrió en un baño de hielo y se añadieron 5 g de tetracloruro de titanio gota a gota con agitación. Cuando el líquido se hizo ácido, se disolvió hidróxido de magnesio y la formación de cloruro de hidrógeno se terminó, el líquido se sacó del baño de hielo y se añadió por goteo amonio acuoso al 25% con agitación hasta que el pH del líquido se hizo 8 para formar precipitados de un hidróxido compuesto que contiene titanio. Los precipitados formados del hidróxido compuesto que contiene titanio se separaron del líquido sobrenadante por segmentación centrífuga a 2.500 revoluciones durante 15 minutos lavando con agua desionizada cinco veces y después sometiendo a segmentación centrífuga a 2.500 revoluciones durante 15 minutos para separación sólido-líquido y el sólido obtenido se secó a presión reducida a 70°C a 10 Torr durante 18 horas para producir un compuesto que contiene titanio sólido como catalizador de polimerización B para un poliéster. El compuesto que contiene titanio sólido obtenido de una proporción molar de átomos de titanio: átomos de magnesio de 91:9 y una proporción molar de átomos de titanio: grupos hidroxilo de 1:0,3.

Producción del poliéster

La policondensación en estado fundido se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que en el tanque de policondensación al que se transportó el producto de reacción de esterificación, no se le añadió solución de fosfato ácido de etilo en etilenglicol y a través de una tubería en lugar del catalizador A-3 se añadió el catalizador B obtenido anteriormente en forma de suspensión al 1% en peso que tenía productos pulverizados del catalizador a un nivel de 10

ES 2 343 703 T3

μm dispersados en etilenglicol (la suspensión tenía una turbidez del 50% en una trayectoria de luz con una longitud de 10 mm) en una cantidad tal que la cantidad total T en forma de átomos de titanio por una tonelada del poliéster obtenido sería de 0,251 mol/ton. Después, se realizó policondensación en fase sólida para producir un poliéster y se realizaron evaluaciones de la misma manera. Los resultados se muestran en la Tabla 2. En el momento de la adición de la suspensión en etilenglicol del catalizador B a través de la tubería ocurrió un aumento y cambio en la presión, que se consideran debidos a la formación de incrustaciones en la tubería y la adición estable durante un largo periodo fue difícil.

En el Ejemplo Comparativo 1-3, un catalizador de policondensación que tenía una proporción m/t baja se añadió en forma de sólido, comparado con el Ejemplo 1. Como resultado, la velocidad de policondensación era baja y el poliéster obtenido tenía un tono de color y transparencia deteriorados.

Ejemplo comparativo 1-4

Preparación del catalizador de polimerización para un poliéster de acuerdo con el ejemplo de referencia 11 del documento JP-A-2003-82084

Se pesaron 500 ml de agua desionizada en un vaso de precipitados de vidrio de 1.000 ml, y se añadieron y dispersaron 0,15 g de hidróxido de magnesio anhidro. Después de que el líquido se enfriara en un baño de hielo se añadieron gota a gota con agitación 5 g de tetracloruro de titanio. El líquido se hizo ácido junto con el goteo y el hidróxido de magnesio dispersado se disolvió. Cuando la formación de cloruro de hidrógeno terminó, el líquido se sacó del baño de hielo y se añadió por goteo una solución de amonio acuoso al 25% con agitación hasta temperatura ambiente para llevar el pH del líquido a 9. Después, una solución de ácido acético acuosa al 15% se añadió por goteo con agitación a temperatura ambiente para llevar el pH del líquido a 5. Los precipitados formados del hidróxido compuesto que contiene titanio se separaron por filtración. Los precipitados se lavaron con agua desionizada 5 veces. Los precipitados después del lavado se sumergieron en un agua que contenía etilenglicol al 20% en peso durante 30 minutos, y la separación sólido-líquido se realizó por filtración de la misma manera que el lavado. El hidróxido compuesto que contenía titanio después del lavado se secó a presión reducida a 40°C a 1,3 kPa (10 Torr) durante 20 horas para retirar la humedad, obteniendo de esta manera un compuesto que contiene titanio. El compuesto que contiene titanio sólido obtenido se pulverizó en partículas a un nivel de 10 a 20 μm antes de que se disolviera en etilenglicol.

En el compuesto que contiene titanio sólido medido por análisis ICP, el contenido de titanio metálico era del 33% en peso y el contenido de magnesio metálico era del 3%. Después 100 g de etilenglicol se pesaron en 200 ml de un matraz de vidrio y se añadieron 0,5 g de ácido p-toluenosulfónico y después se añadieron 0,36 g del compuesto que contiene titanio sólido anterior y se calentaron a 150°C durante 1 hora para disolución, para producir un catalizador de policondensación D para un poliéster.

La solución tenía un contenido de titanio del 0,12% en peso medido por análisis ICP y la solución tenía una turbidez del 5% en una trayectoria de luz con una longitud de 10 mm medido con el método anterior.

Producción del poliéster

La policondensación en estado fundido se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que en el tanque de policondensación al que se transportó el producto de reacción de esterificación a través de una tubería del mismo, en lugar del catalizador A-3, se añadió el catalizador D en una cantidad tal que la cantidad total T en forma de átomos de titanio por cada tonelada del poliéster obtenido sería de 0,104 mol/ton. Después, la policondensación en fase sólida se realizó para producir un poliéster y se realizaron evaluaciones de la misma manera. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

En el Ejemplo Comparativo 1-4, un catalizador de policondensación que tenía una proporción m/t baja se añadió en forma de una solución comparado con el Ejemplo 1. Como resultado, la velocidad de policondensación era baja y el poliéster obtenido tenía un tono de color y transparencia deteriorados.

Ejemplo 2-1

Preparación del catalizador de polimerización para un poliéster

Un catalizador de polimerización A-1 para un poliéster se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que la cantidad de acetato de magnesio tetrahidrato era de 3,0 partes en peso. El catalizador A-1 contenía 6.200 ppm (0,129 mol/kg) de átomos de titanio y 6.200 ppm (0,255 mol/kg) de átomos de magnesio, tenía un pH de 4 y tenía una turbidez del 5% en una trayectoria de luz con una longitud de 10 mm.

La composición y valores analizados del catalizador se muestran en la Tabla 1.

ES 2 343 703 T3

Producción del poliéster

Usando un aparato de polimerización continuo que comprende un tanque de preparación de suspensión, tanques de reacción de esterificación de dos etapas conectados en serie al mismo y tanques de policondensación en estado fundido de tres etapas conectados en serie a la segunda etapa del tanque de reacción de esterificación, se suministraron continuamente ácido tereftálico y etilenglicol en una cantidad de 865 partes en peso y 485 partes en peso, respectivamente, al tanque de preparación de suspensión y una solución en etilenglicol al 0,3% en peso de fosfato ácido de etilo se añadió continuamente en una cantidad de 6,0 partes en peso por hora, seguido de agitación y mezcla para preparar una suspensión. Esta suspensión se transportó continuamente a la primera etapa del tanque de reacción de esterificación ajustado para un tiempo de reacción medio de 4 horas en una atmósfera de nitrógeno a 260°C a una presión relativa de 50 kPa (0,5 kg/cm²G) y después a una segunda etapa del tanque de reacción de esterificación ajustado para un tiempo de retención medio de 1,5 horas en una atmósfera de nitrógeno a 260°C a una presión relativa de 5 kPa (0,05 kg/cm²G), para realizar una reacción de esterificación. En este momento la proporción de esterificación medida por el siguiente método era del 85% en la primera etapa y del 95% en la segunda etapa.

Proporción de esterificación

Se pulverizó una muestra en un mortero, 1,0 g de la misma se pesó con precisión en un vaso de precipitados, se añadieron 40 ml de dimetilformamida a la misma seguido de calentamiento a 180°C durante 20 minutos con agitación para disolución y después la pared del vaso de precipitados se lavó con 10 ml de dimetilformamida a 180°C seguido de refrigeración a temperatura ambiente. Esta solución se valoró con una solución de KOH en metanol 0,1 N mediante un aparato de valoración automático potenciográfico "Modelo E-536" fabricado por Metrohm usando un electrodo de pH compuesto "EA-120". A partir de la valoración (A (ml)) obtenida del punto de inflexión de la curva de valoración preparada de esta manera, el factor (f1) de la solución de metanol KOH 0,1 N preparada y estandarizada por el método como se describe en el documento JIS K8006 y el peso (W (g)) de la muestra la cantidad (AV (meg/g)) de los grupos carboxilo terminales libres se obtuvo a partir de la siguiente fórmula:

$$AV \text{ (meg/g)} = \{A \times f1 \times (1/10)\} / W$$

Después, 0,3 g de la muestra pulverizada en un mortero se pesaron con precisión en un matraz Erlenmeyer, se añadieron 20 ml de la solución en etanol de KOH 0,5 N en de una pipeta de transferencia, se añadieron adicionalmente 10 ml de agua pura, se ajustó un condensador de reflujo y la muestra se hidrolizó a reflujo con calentamiento durante 2 horas con algo de agitación en una placa calefactora que tenía la temperatura superficial ajustada a 200°C. Después de que la muestra se dejó enfriar se valoró con una solución acuosa de ácido clorhídrico 0,5 N usando fenolftaleína como indicador. La solución en etanol de KOH 0,5 N y la solución acuosa de ácido clorhídrico 0,5 N se prepararon y estandarizaron por el método que se describe en el documento JIS K8006. Adicionalmente, se usó como fenolftaleína, una preparada de manera que 1 g de fenolftaleína se disolviera en 90 ml de metanol y se ajustó mediante agua destilada a un volumen constante de 100 ml. Adicionalmente, la valoración se caracterizaba por las mismas condiciones sin muestra como blanco. A partir de la valoración (Vs (ml)) de la muestra, se obtuvieron la valoración (Vb (ml)) del blanco, el factor (f2) de la solución acuosa de ácido clorhídrico 0,5 N y el peso (W (g)) de la muestra, la cantidad (SV (meg/g)) de grupos carboxilos derivados de los ácidos carboxílicos totales, a partir de la siguiente fórmula:

$$SV \text{ (meg/g)} = \{(Vb - Vs) \times f2 \times (1/2)\} / W$$

Después, a partir de AV (meg/g) y SV (meg/g) obtenidos se obtuvo la proporción de esterificación (%) a partir de la siguiente fórmula:

$$\text{Proporción de esterificación (\%)} = \{(SV - AV) / SV\} \times 100$$

Después, en el momento de transportar el producto de reacción de esterificación obtenido como se ha descrito anteriormente al tanque de policondensación en estado fundido, el catalizador A-1 obtenido como se ha descrito anteriormente se añadió continuamente en una cantidad de 0,65 partes en peso por hora al producto de reacción de esterificación en la tubería de transporte y el producto de reacción de esterificación se transportó continuamente a la primera etapa del tanque de policondensación en estado fundido ajustado a 270°C a una presión absoluta de 2,6 kPa (20 Torr), después a la segunda etapa del tanque de policondensación en estado fundido ajustada a 278°C a una presión absoluta de 0,5 kPa (4 Torr) y después a la tercera etapa del tanque de policondensación en estado fundido ajustado a 280°C a una presión absoluta de 0,3 kPa (2 Torr) para realizar la policondensación en estado fundido ajustando el tiempo de retención total de manera que la viscosidad intrínseca ($[\eta]$) de poliéster obtenido sería de 0,60 dl/g con lo que el producto se extrajo continuamente en forma de una hebra desde una salida de descarga proporcionada en el fondo del tanque de policondensación, se enfrió con agua y después se cortó en astillas para producir astillas de poliéster policondensado fundido.

Después, las astillas de poliéster obtenidas como se han obtenido anteriormente se suministraron continuamente para cristalización a un cristizador de agitación mantenido a aproximadamente 160°C en una atmósfera de nitrógeno de manera que el tiempo de retención sería de aproximadamente 60 minutos y después se suministró continuamente a un aparato de policondensación en fase sólida de tipo torre y se sometió a policondensación en fase sólida en una atmósfera de nitrógeno a 210°C ajustando el tiempo de retención de manera que la viscosidad intrínseca ($[\eta]$) del

ES 2 343 703 T3

poliéster obtenido sería de 0,83 dl/g. Con respecto al poliéster policondensado en fase sólida obtenido se realizaron evaluaciones de la misma manera que en el Ejemplo 1 y los resultados se muestran en la Tabla 3.

5 Ejemplos 2-2 a 2-6

Preparación del catalizador de polimerización para un poliéster

De la misma manera que en la preparación del catalizador de polimerización A-1 para el poliéster del Ejemplo 2-1, excepto que se cambió la cantidad de adición de acetato de magnesio tetrahidrato, se prepararon los catalizadores de polimerización A-2 y A-4 a A-6 para un poliéster. La composición y los valores analizados de los catalizadores se muestran en la Tabla 1.

Producción del poliéster

De la misma manera que en el Ejemplo 2-1 excepto que se añadieron los catalizadores A-2 a A-6 en lugar del catalizador A-1, en cantidades tales que la cantidad total de T de átomos de titanio es de 1 tonelada del poliéster obtenido sería como se muestra en la Tabla 3, se realizó policondensación en estado fundido y se realizó policondensación en fase sólida para producir poliésteres y se realizaron evaluaciones de la misma manera. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 2-1

Producción del poliéster

De la misma manera que en el Ejemplo 2-1 excepto que en lugar del catalizador A-1 se añadió acetato de magnesio tetrahidrato en forma de una solución de etilenglicol a la segunda etapa del tanque de reacción de esterificación y se añadió titanato de tetra-n-butilo en forma de solución de etilenglicol al producto de reacción de esterificación en una tubería de transporte desde la segunda etapa del tanque de reacción de esterificación a la primera etapa del tanque de policondensación en estado fundido, se realizó la policondensación en estado fundido y después se realizó la policondensación en fase sólida para producir un poliéster y se realizaron evaluaciones de la misma manera. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

En el Ejemplo Comparativo 2-1, los catalizadores de policondensación se añadieron de forma dividida como se compara con los Ejemplos 2-1 a 2-6. Como resultado, la velocidad de policondensación era baja y el poliéster obtenido tenía un tono de color y transparencia deteriorados.

40 Ejemplo comparativo 2-2

Ejemplo en el que se usó la composición del catalizador líquido del ejemplo 1 del documento JP-A-7-207010

Preparación del catalizador de polimerización para un poliéster

Se cargaron 50 g de etilenglicol en un recipiente de vidrio, se mezclaron 0,37 g de titanato de tetra-n-butilo a una temperatura de 20°C, y se añadieron 0,5 g (58% en moles al catalizador de titanio) de solución acuosa de hidróxido sódico al 5% en peso seguido de agitación uniforme para preparar una composición de catalizador uniforme líquido. La composición líquida de catalizador se denominará catalizador de polimerización C para un poliéster.

Producción del poliéster

De la misma manera que en el Ejemplo 2-1 excepto que se añadieron se añadió 0,231 partes en peso (de manera que la cantidad total de átomos de sodio sería de 0,049 mol/tonelada y la cantidad T de átomos de titanio sería de 0,084 mol/ton por tonelada del poliéster obtenido) del catalizador C en lugar del catalizador A-1, se realizó policondensación en estado fundido y después se realizó policondensación en fase sólida para producir un poliéster y se realizaron evaluaciones de la misma manera. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

En el Ejemplo Comparativo 2-2, se empleó sodio, que es un elemento metálico del grupo 1A de la tabla periódica, en lugar de magnesio, que es un elemento metálico del grupo 2A de la tabla periódica, en el catalizador de policondensación comparado con los Ejemplos 2-1 a 2-6. Como resultado, la velocidad de policondensación era baja y el poliéster obtenido tenía un tono de color deteriorado.

ES 2 343 703 T3

Ejemplo comparativo 2-3

Ejemplo en el que Na y Ti se añadieron por separado en la misma proporción que en la composición de catalizador líquido del ejemplo comparativo 2-2

Producción del poliéster

De la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 2-2 excepto que en lugar del catalizador D, se añadió una solución acuosa de hidróxido sódico al 5% en peso a la segunda etapa del tanque de reacción de esterificación en una cantidad tal que la cantidad total de átomos de sodio por tonelada del poliéster obtenido sería de 0,049 mol/ton, y se añadió titanato de tetra-n-butilo en forma de solución en etilenglicol al producto de reacción de esterificación en la tubería de transporte desde la segunda etapa del tanque de reacción de esterificación a la primera etapa del tanque de polimerización en estado fundido de manera que la cantidad total T de átomos de titanio por tonelada de poliéster obtenido sería de 0,084 mol/ton, se realizó policondensación en estado fundido y después se realizó policondensación en fase sólida para producir un poliéster y se realizaron evaluaciones de la misma manera. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

El Ejemplo Comparativo 2-3, se empleó sodio, que es un elemento metálico del grupo 1A de la tabla periódica en lugar de magnesio, que es un elemento metálico del grupo 2A de la tabla periódica, en el catalizador de policondensación, y los catalizadores se añadieron de forma dividida comparado con los Ejemplos 2-1 a 2-6. Como resultado, la velocidad de policondensación era baja, y el poliéster obtenido tenía un tono de color deteriorado.

Ejemplos comparativos 2-4 y 2-5

Preparación del catalizador de polimerización para un poliéster

Se realiza la misma operación que la preparación del catalizador de polimerización A-1 para un poliéster del Ejemplo 2-1 excepto que la cantidad de adición de acetato de magnesio tetrahidrato se cambió para preparar catalizadores de polimerización A-7 y A-8 para un poliéster. Los diversos valores analizados de los catalizadores se muestran en la Tabla 1.

Producción del poliéster

De la misma manera que en el Ejemplo 2-1 excepto que se añadieron los catalizadores A-7 y A-8 en lugar del catalizador A-1 en cantidades tales que la cantidad total T de átomos de titanio por tonelada del poliéster del obtenido sería como se muestra en la Tabla 3, se realizó la policondensación en estado fundido y después se realizó la policondensación en fase sólida para producir poliésteres y se realizaron evaluaciones de la misma manera. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

En el Ejemplo Comparativo 2-4, se añadió un catalizador de policondensación que tenía una proporción m/t baja y en el Ejemplo Comparativo 2-5, se añadió un catalizador de policondensación que tenía una proporción m/t alta comparado con los Ejemplos 2-1 a 2-6. Como resultado, la velocidad de policondensación era baja y el poliéster obtenido tenía un tono de color deteriorado.

Ejemplo 2-7

Preparación del catalizador de polimerización para un poliéster

Se realizó la misma operación que en la preparación del catalizador de polimerización A-1 para un poliéster del Ejemplo 2-1 excepto que no se añadió agua para producir un catalizador de polimerización A-1 para un poliéster. La composición y los valores analizados de este catalizador se muestran en la Tabla 1.

Producción del poliéster

De la misma de manera que en el Ejemplo 2-1 excepto que se añadió el catalizador de A-9 en lugar del catalizador A-1, se realizó la policondensación en estado fundido y después se realizó la policondensación en fase sólida para producir un poliéster y se realizaron evaluaciones de la misma manera. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 2-8

Catalizador de polimerización para un poliéster

El catalizador de polimerización A-9 para un poliéster obtenido en el Ejemplo 2-7 se almacenó a 70°C durante una semana. La turbidez de este catalizador (en lo sucesivo en este documento denominado "A-9") se midió de acuerdo con el método anterior y se encontró que era del 16%.

ES 2 343 703 T3

Producción del poliéster

De la misma manera que en el Ejemplo 2-7 excepto que se añadió el catalizador A-9' en lugar del catalizador A-9, se realizó la policondensación en estado fundido y después se realizó policondensación en fase sólida para producir un poliéster y se realizaron evaluaciones de la misma manera. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 2-6

Preparación del catalizador de polimerización para un poliéster

Se realizó la misma operación que la preparación del catalizador de polimerización A-1 para el poliéster del Ejemplo 2-1 excepto que se cambió la cantidad de adición de agua para producir un catalizador de polimerización para un poliéster con lo que se obtuvo un catalizador de polimerización A-10 para un poliéster que tenía turbidez deteriorada. La composición y valores analizados de este catalizador se muestran en la Tabla 1.

Producción del poliéster

De la misma manera que en el Ejemplo 2-1, excepto que se añadió el catalizador A-10 en lugar del catalizador A-1, se realizó policondensación en estado fundido y después se realizó policondensación en estado en fase sólida para producir un poliéster y se realizaron evaluaciones de la misma manera. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

En el momento de la adición del catalizador A-10 desde la tubería ocurrió un aumento y un cambio en la presión que se consideran debidos a la formación de incrustaciones en la tubería y la adición estable durante un largo periodo era difícil.

En el Ejemplo Comparativo 2-7, se usó un catalizador de policondensación que tenía una turbidez deteriorada comparado con el Ejemplo 2-1. Como resultado, la velocidad de policondensación era baja, y el poliéster obtenido tenía un tono de color y transparencia deteriorados.

Ejemplo 3

Producción del poliéster

De la misma manera que en el Ejemplo 2-1, excepto que el catalizador A-1 obtenido en el Ejemplo 2-1 se añadió continuamente a la segunda etapa del tanque de reacción de esterificación, se realizó policondensación en estado fundido y después se realizó policondensación fase sólida para producir un poliéster y se realizaron evaluaciones de la misma manera. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

(Tabla pasa a página siguiente)

TABLA 1

Catalizador	Cantidad EG	Titanio			Magnesio			Cantidad de adición			Cantidad de adición de ácido láctico	
		Cantidad de adición TBT	Concentración de átomos de titanio		Cantidad de adición MGA	Concentración de átomos de magnesio		(partes en peso)	(%)	(partes en peso)	(mol/kg)	(mol/kg)
			(ppm)	(mol/kg)		(ppm)	(mol/kg)					
A-1	41	2,4	6.200	0,129	3,0	6.200	0,255	4	7	3,8	0,778	0,778
A-2	41	2,4	6.500	0,135	0,9	2.000	0,081	4	8	3,8	0,810	0,810
A-3	41	2,4	6.200	0,129	1,5	3.100	0,128	4	8	3,8	0,777	0,777
A-4	41	2,4	6.400	0,133	1,9	4.100	0,167	4	8	3,8	0,794	0,794
A-5	41	2,4	6.100	0,128	4,0	8.200	0,338	4	7	3,8	0,764	0,764
A-6	41	2,4	6.000	0,126	4,8	9.700	0,400	4	7	3,8	0,753	0,753
A-7	41	2,4	6.600	0,137	0,3	700	0,027	4	8	3,8	0,819	0,819
A-8	41	2,4	5.900	0,123	6,1	12.100	0,496	4	7	3,8	0,736	0,736
A-9	41	2,4	6.700	0,140	3,0	6.700	0,279	0	0	3,8	0,840	0,840
A-10	41	2,4	4.200	0,088	3,0	4.200	0,174	30	37	3,8	0,526	0,526

TABLA 1 (continuación)

Catalizador	m/t	A/m	pH	Turbidez		Ensayo de Estabilidad a alta temperatura
	(mol/mol)	(mol/mol)			(%)	
A-1	1,96	3,0	4		5	O
A-2	0,60	9,6	3		4	O
A-3	0,99	6,1	4		5	O
A-4	1,25	4,7	4		5	O
A-5	2,65	2,3	4		4	O
A-6	3,20	1,9	6		6	Δ
A-7	0,19	28,8	3		5	O
A-8	4,00	1,6	8		7	X
A-9	1,96	3,0	7		8	Δ
A-10	1,96	3,0	4		48	-

TBT: titanato de tetra-n-butilo
MGA: acetato de magnesio tetrahidrato

TABLA2

	Ej. 1	Ej. Comp. 1-1	Ej. Comp. 1-2	Ej. Comp. 1-3	Ej. Comp. 1-4
Método de polimerización	Método de esterificación: método discontinuo				
Catalizador de policondensación y similares					
Especie catalítica	A-3	O (Dividido)	O (Mixto)	B	D
Cantidad total de átomos por tonelada del poliéster obtenido	0,104	0,104	0,104	0,251	0,104
: (1) Átomos de metal (T)	(mol/t)				
: (2) Átomos de metal (M)	(mol/t)	0,103	0,103	0,029	0,020
: Átomos de fósforo (P)	(mol/t)	0,210	0,210	0	0,210
M/P	(mol/mol)	0,49	0,49	-	0,09
M/T	(mol/mol)	0,99	0,99	0,12	0,19
P/M/T	(mol/mol/mol)	19,6	19,6	0	102
Policondensación en estado fundido					
Viscosidad intrínseca	[η1]	0,60	0,60	0,60	0,60
Tiempo de polimerización	(h)	4,0	4,5	5,0	4,4
Velocidad de policondensación	[V1]	0,150	0,133	0,120	0,136
Policondensación en fase sólida					
Viscosidad intrínseca	[η2]	0,75	0,75	0,75	0,75
Tiempo de policondensación	(h)	7,5	11,5	13,6	12,5
Velocidad de policondensación	[V2]	0,020	0,013	0,011	0,012
Propiedades físicas del poliéster					
Coordenada de color b	2,8	4,7	5,5	10,6	12,3
Turbidez de la placa moldeada	3,7	26	35	37	24

TABLA 3

	Ej. 2-1	Ej. 2-2	Ej. 2-3	Ej. 2-4	Ej. 2-5	Ej. 2-6
Método de polimerización	Método de esterificación: método continuo					
Catalizador de policondensación y similares						
Especie catalítica	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6
Cantidad total de átomos por tonelada del poliéster obtenido						
	: (1) Átomos de metal (T)	0,084	0,084	0,084	0,084	0,084
	: (2) Átomos de metal (M)	0,165	0,050	0,083	0,105	0,223
	: Átomos de fósforo (P)	0,129	0,129	0,129	0,129	0,129
	M/P	1,28	0,39	0,64	1,73	2,08
	M/T	1,96	0,60	0,99	2,65	3,20
	P/M/T	9,31	30,5	18,5	6,9	5,7
Policondensación en estado fundido						
Viscosidad intrínseca	[η 1]	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
Tiempo de polimerización	(h)	3,1	3,3	3,2	3,1	3,2
Velocidad de policondensación	[V1]	0,194	0,182	0,188	0,194	0,188
Policondensación en fase sólida						
Viscosidad intrínseca	[η 2]	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83
Tiempo de policondensación	(h)	7,9	9,9	8,9	8,4	8,9
Velocidad de policondensación	[V2]	0,029	0,023	0,026	0,027	0,026
Propiedades físicas del poliéster						
Coordenada de color b	1,6	1,9	1,8	1,7	1,7	2,1
Turbidez de la placa moldeada	1,2	-	-	-	-	-
	(%)					

TABLA 3 (continuación)

	Ej. Comp. 2-1	Ej. Comp. 2-2	Ej. Comp. 2-3	Ej. Comp. 2-4	Ej. Comp. 2-5	Ej. 3
Método de polimerización	Método de esterificación: método continuo					
Catalizador de policondensación y similares						
Especie catalítica	O (Dividido)	c	O (Dividido)	A-7	A-8	A-1
Cantidad total de átomos por tonelada del poliéster obtenido	0,084 0,165 0,129	0,084 0 0,129	0,084 0 0,129	0,084 0,016 0,129	0,084 0,336 0,129	0,084 0,165 0,129
	1,28 1,96 9,31	0 0 -	0 0 -	0,12 0,19 96	2,60 4,00 4,6	1,28 1,96 9,31
Policondensación en estado fundido						
Viscosidad intrínseca [η1]	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
Tiempo de polimerización	3,5	4,1	4,1	3,5	3,5	3,2
Velocidad de policondensación [V1]	1,71	0,146	0,146	0,171	0,171	0,188
Policondensación en fase sólida						
Viscosidad intrínseca [η2]	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83
Tiempo de policondensación	10,5	12,0	12,0	12,0	10,5	8,8
Velocidad de policondensación [V2]	0,022	0,019	0,019	0,019	0,022	0,026
Propiedades físicas del poliéster						
Coordenada de color b	3,2	3,7	3,6	3,1	3,3	1,9
Turbidez de la placa moldeada	1,8	-	-	-	-	1,3

ES 2 343 703 T3

Ejemplo 4

Producción del poliéster

5 En un tanque de reacción de esterificación, se cargaron 100 partes en peso de tereftalato de dimetilo y 70 partes en peso de etilenglicol y se fundieron en una atmósfera de nitrógeno a 150°C y después se añadieron acetato cálcico monohidrato y acetato de magnesio tetrahidrato como catalizadores de intercambio de éster en una cantidad tal que la cantidad restante en forma de átomos de calcio sería de 68 ppm y la cantidad restante de átomos de magnesio sería de 47 ppm basado en un poliéster obtenido. Después, la temperatura aumentó a 240°C durante un periodo de 3 horas y la
10 reacción de intercambio de éster se realizó mientras que el metanol y el exceso de etilenglicol se destilaban a presión normal y después se añadió fosfato de trimetilo en una cantidad tal que la cantidad restante de átomos de fósforo era de 30 ppm basado en el poliéster obtenido y la reacción de intercambio de éster se completó sustancialmente.

Después, el producto de reacción de intercambio de éster obtenido se transportó a un tanque de policondensación y el catalizador A-1 obtenido en el Ejemplo 2-1 se añadió en una cantidad tal que la cantidad restante de átomos de titanio sería de 3 ppm y la cantidad restante de átomos de magnesio sería de 3 ppm basándose en el poliéster obtenido y, al mismo tiempo, el disolvente Azul 104 ("Polysynthrene Blue RBL" fabricado por Clarian K.K.) y el disolvente Rojo 135 ("Sandplast Red G" fabricado por Clariant K.K.) se añadieron como agentes de tono orgánicos en una cantidad tal que la cantidad restante sería de 1,50 ppm basado en el poliéster obtenido. Después, la temperatura se aumentó a
20 280°C durante un periodo de 45 minutos y al mismo tiempo la presión se redujo de presión normal a 1,3 kPa (2 Torr) durante un periodo de una hora y se realizó policondensación en estado fundido hasta que la viscosidad intrínseca $[\eta]$ del poliéster obtenido se hizo de 0,60 dl/g y después el producto obtenido se extrajo en forma de una hebra desde una salida de descarga provista en la parte inferior del tanque de policondensación, se refrigeró con agua y después se cortó en astillas para producir astillas de poliéster de policondensación en estado fundido. Con respecto al poliéster de
25 policondensación en estado fundido obtenido, se realizaron evaluaciones de la misma manera que en Ejemplo 1 y los resultados se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo comparativo 4

30

Producción del poliéster

De la misma manera que en el Ejemplo 4 excepto que al producto de reacción de intercambio de éster en lugar del catalizador A-1 se le añade titanato de tetra-n-butilo en una cantidad tal que la cantidad restante de átomos de titanio sería de 3 ppm basado en el poliéster obtenido, se realizó policondensación en estado fundido para producir un
35 poliéster y se realizaron evaluaciones de la misma manera. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

En el Ejemplo Comparativo 4, un catalizador de policondensación que no contenía magnesio que es un elemento metálico del grupo 2A de la tabla periódica se añadió, comparado con el Ejemplo 4. Como resultado, la velocidad de
40 policondensación era baja y el poliéster obtenido tenía un tono de color deteriorado.

45

(Tabla pasa a página siguiente)

50

55

60

65

ES 2 343 703 T3

TABLA 4

	Ej. 4	Ej. Comp. 4
Método de polimerización	Método de esterificación: método discontinuo	
Catalizador de policondensación y similares Especie catalítica : Catalizador A a D : Otros	A-1	O (Ti solo)
Policondensación en estado fundido		
Viscosidad intrínseca $[\eta]$ (dl/g)	0,60	0,60
Tiempo de polimerización (h)	2,8	3,5
Velocidad de polimerización $[V]$ (dl/g/h)	0,210	0,170
Propiedades físicas del poliéster		
Coordenada de color b	0,4	2,5
Turbidez de la placa moldeada (%)	-	-

Ensayo de estabilidad a alta temperatura

Se ensayó la estabilidad durante el almacenamiento a alta temperatura de cada uno de los catalizadores usado en los Ejemplos anteriores y Ejemplos Comparativos de acuerdo con el siguiente procedimiento y los resultados se muestran en la Tabla 1.

Cada uno de los catalizadores usados en los anteriores Ejemplos y Ejemplos Comparativos se almacena a 70°C durante 1 semana y después la turbidez del catalizador se midió de acuerdo con el método anterior y la evaluación se realizó basándose en patrones O: turbidez de como mucho el 10%, Δ: turbidez mayor del 10% y como mucho 20%, X: turbidez mayor del 20%.

Aplicabilidad industrial

De acuerdo con la presente invención, puede proporcionarse un catalizador de polimerización para un poliéster con el que puede producirse un poliéster de excelente tono de color, transparencia, etc. a una velocidad de reacción alta, un método para producirlo y un proceso para producir un poliéster usándolo.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir un poliéster, **caracterizado** por un proceso para producir un poliéster mediante una reacción de esterificación y una reacción de policondensación de un componente ácido dicarboxílico que contiene ácido tereftálico como el componente principal y un componente diol que contiene etilenglicol como el componente principal, un catalizador de polimerización para un poliéster se añade en una etapa donde la proporción de esterificación alcanza al menos el 90%, en el que el canalización de polimerización comprende componentes que tienen al menos el siguiente elemento metálico (1) y el siguiente elemento metálico (2), sus contenidos satisfacen la siguiente (a) y está en un estado líquido con una turbidez de como mucho el 20% en una trayectoria de luz con una longitud de 10 mm:

(1) al menos un elemento metálico seleccionado entre el grupo que consiste en elementos metálicos del grupo 4A de la tabla periódica,

(2) al menos un elemento metálico seleccionado entre el grupo que consiste en elementos metálicos del grupo 2A de la tabla periódica, aluminio, manganeso, hierro, cobalto, cinc, galio y germanio,

(a) cuando la cantidad total de átomos metálicos derivados del elemento metálico anterior (1) está representada por t (mol/kg de catalizador) y la cantidad total de átomos metálicos derivados del elemento metálico anterior (2) está representada por m (mol/kg catalizador), el valor de m/t está dentro del siguiente intervalo:

$$0,50 \leq m/t \leq 3,50$$

2. El proceso para producir un poliéster de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador de polimerización para el poliéster tiene un pH de como mucho 7.

3. El proceso para producir un poliéster de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que el catalizador de polimerización para el poliéster contiene adicionalmente el siguiente componente (3):

(3) un disolvente orgánico y/o agua.

4. El proceso para producir un poliéster de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el componente (3) es un disolvente orgánico y agua.

5. El proceso para producir un poliéster de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el disolvente orgánico para un componente (3) es un alcohol.

6. El proceso para producir un poliéster de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que el catalizador de polimerización para el poliéster contiene adicionalmente el siguiente componente (4):

(4) al menos un ácido seleccionado entre el grupo que consiste en ácidos orgánicos y ácidos inorgánicos.

7. El proceso para producir un poliéster, de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el ácido del componente (4) es un ácido orgánico.

8. El proceso para producir un poliéster de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el ácido orgánico del componente (4) es un ácido carboxílico alifático.

9. El proceso para producir un poliéster de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2 en el que el elemento metálico (1) es titanio.

10. El proceso para producir un poliéster de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2 en el que el elemento metálico (2) es al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en elementos metálicos del grupo 2A de la tabla periódica, hierro y cinc.

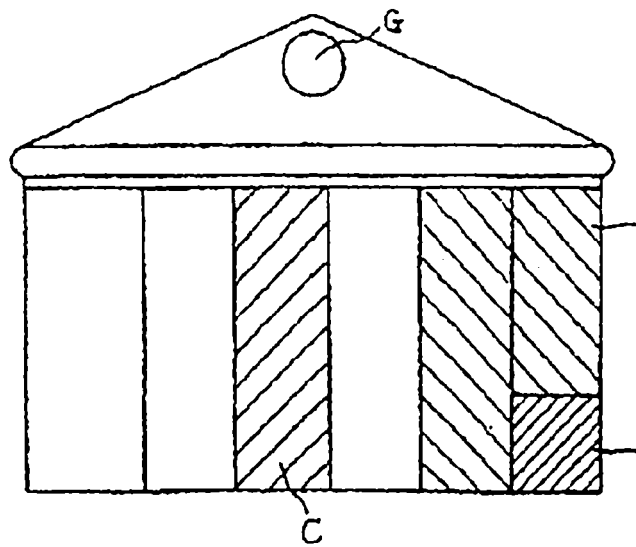
11. El proceso para producir un poliéster de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el elemento metálico (2) es magnesio.

12. El proceso para producir un poliéster de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** por que el catalizador de polimerización para un poliéster se añade a un tanque de reacción de esterificación para la etapa final en un aparato de reacción multietapa o a un producto de reacción de esterificación en una etapa de transporte desde el tanque de reacción de esterificación hasta una etapa de policondensación en estado fundido.

13. El proceso para producir un poliéster de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado** por que el catalizador de polimerización para un poliéster se añade al producto de reacción de esterificación en la etapa de transporte desde el tanque de reacción de esterificación hasta una etapa de policondensación en estado fundido.

Fig. 1

(2)



(b)

