

CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI

CARRERA 4 No. 72 - 35

BOGOTÁ 8, COLOMBIA

WEB SITE: www.cavelier-abogados.com

E-MAIL: cavelier@cavelier.com

TELÉFONO: (57) (1) 347-3611

TELÉFAX: (57) (1) 217-9211 (57) (1) 310-4995

Señora Jefe de la
DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia DE Industria y Comercio
E. S. D.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación: 02001352 00000001 Folios: 46
Fecha (AMD): 2002-01-17 16:56:46
Trámite: 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 329 COMPLEMEN
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Referencia : Expediente No. 02.001.352
Solicitante : ATOFINA CHEMICALS, INC.
Asunto : Solicitud de Patente para: POLICONDENSACION DE POLIESTERES CON CATALIZADOR Y MEJORADOR DE CATALIZADOR.
Fecha de presentación: 9 de enero de 2002.

TRAMITE: 002 EVENTO: 001 ACTUACIÓN: 329

1. Yo, Emilio FERRERO, obrando como apoderado de la solicitante en el asunto de la referencia, atentamente presento con este escrito la traducción al español de la especificación de patente para la presente solicitud.

2. Le ruego se sirva aceptar este escrito con sus anexos y se continúe con el trámite de la presente solicitud de patente.

Bogotá, 17 ENE. 2002
Señora Jefe,



EMILIO FERRERO
T.P.A. No. 31.929

Colo: 12362-801-003-5
JBP/mrm-Id-59

POLICONDENSACION DE POLIESTERES CON CATALIZADOR
Y MEJORADOR DE CATALIZADOR

Antecedentes de la Invención

Esta invención se relaciona con combinaciones sinérgicas de catalizadores que contienen titanio y realzadores de catalizador de ácido carboxílico o ácido oxálico o sus sales de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba y amonio que son útiles en la elaboración de poliésteres. La combinación sinérgica de los catalizadores que contienen titanio con un realzador de

catalizador tal como el ácido oxálico, una sal de ácido oxálico o un ácido carboxílico o una sal de ácido carboxílico proporciona reacciones rápidas con propiedades mejoradas tales como contenido reducido de acetaldehído y buenas propiedades de color para el poliéster resultante a unos niveles de catalizador sustancialmente reducidos.

Descripción de la Técnica Anterior

Las reacciones de policondensación que producen poliésteres requieren un periodo extremadamente largo que se reduce significativamente mediante un catalizador adecuado. Varios tipos de catalizadores se utilizan para acortar el tiempo de reacción. Por ejemplo, dióxido de antimonio, triacetato de antimonio, y trisglicóxido de antimonio se utilizan de manera general como catalizadores de policondensación.

Los compuestos de oxalato de titanilo se han sugerido como catalizadores para las reacciones de policondensación para producir poliésteres. Sin embargo, los catalizadores de oxalato de titanilo cuando se utilizan como catalizadores de policondensación para

poliésteres han originado problemas de color en el poliéster resultante.

Los poliésteres se obtienen mediante esterificación, intercambio de éster o policondensación de ácidos dibásicos tales como el ácido tereftálico y el ácido isoftálico o ésteres de estos, derivados funcionales de cloruros ácidos y glicoles tales como etilenglicol y tetrametilenglicol u óxidos de estos y derivados funcionales derivados de ácido carboxílico. En este caso, un poliéster simple se obtiene cuando se utiliza un componente ácido dibásico y un componente de glicol. Los copolímeros mezclados se pueden obtener cuando al menos dos o más tipos de componente de ácido dibásico y componente de glicol se mezclan, esterificados o sometidos a intercambio de éster y entonces sometidos a policondensación. Cuando un poliéster simple o dos o más policondensados iniciales de un copoliéster mezclado se someten a policondensación, se obtiene un poliéster ordenado. En esta invención, el término poliéster es una designación general para estos tres tipos.

La literatura anterior ha descrito compuestos de oxalato de titanilo para uso como catalizadores de

policondensación para poliésteres. Los compuestos de oxalato de titanilo descritos incluyen oxalato de titanilo de potasio, oxalato de titanilo de amonio, oxalato de titanilo de litio, oxalato de titanilo de sodio, oxalato de titanilo de calcio, oxalato de titanilo de estroncio, oxalato de titanato de bario, oxalato de titanilo de zinc y titanato de titanilo de plomo. Sin embargo, con base en los ejemplos en tales referencias de la literatura, solo el oxalato de titanilo de potasio y amonio han sido utilizados para catalizar la reacción formadora de poliéster. Ver por ejemplo la publicación de patente Japonesa 42-13030, publicada el 25 de julio de 1967. La solicitud de patente europea EP 0699700 A2 publicada el 3/6/1996 traspasada a Hoechst y titulados "Process for production of Thermostable, Color-neutral, Antimony-free Polyester and Products Manufactured From It" describe el uso como catalizador de policondensación, sin embargo, solo el oxalato de titanilo de potasio e isopropilato fueron utilizados para tal catalizador y, mientras se describe una mejora en el color y un poliéster libre de antimonio, también se emplearon cobalto o abrillantadores ópticos. Otras patentes han descrito oxalato de titanilo de potasio como catalizador de policondensación para elaborar poliésteres tales como

A2

en la patente estadounidense 4,245,086, del inventor Keiichi Uno et al., patente japonesa JP 06128464, el Inventor Ichida, M. Et al. Patente estadounidense 3,951,886, titulada "Process pf Producing Poliester Resin" de Hideo, M. Et al, en la columna 3, línea 59 a columna 4, línea 10, contiene una descripción de catalizadores de oxalato de titanilo para poliésteres que incluye una lista de muchos tipos de catalizador de oxalato de titanilo. Sin embargo, solo el oxalato de titanilo de potasio y el oxalato de titanilo de amonio se utilizaron en los ejemplos y el oxalato de titanilo de litio no fue siquiera puesto en la lista como catalizadores de oxalato de titanilo preferidos.

Los catalizadores basados en titanio han mostrado una alta actividad de policondensación, sin embargo; los poliésteres resultantes son de color amarilloso lo cual limitará sus aplicaciones. Por lo tanto, la actividad de la técnica anterior ha sido dirigida hacia el desarrollo de catalizadores de titanio modificados. Los compuestos de titanio no son un buen catalizador solos. El titanio requiere cocatalizadores o modificadores/promotores para formar un catalizador compuesto. Los compuestos de titanio en la fórmula general de $Ti(OR)_4$, $Ti^{(III)}Ti^{(IV)}$ y

$O_{(3+4y)/2}$, $RO[Ti(OR)_2O]_nR$, han sido ampliamente reivindicados por otros. Los cocatalizadores o modificadores/promotores, tales como los compuestos de antimonio, compuestos de estaño, compuestos de circonio, compuestos de silicio, compuesto de cobalto, compuesto de aluminio, compuestos de metales alcalinos, compuestos de metales de tierras raras, compuestos de magnesio, compuestos de germanio, compuestos de zinc, compuestos de serie de lantánidos, compuestos de fósforos, haluros, compuestos que contienen azufre, hidróxidos de amonio, y aminas han sido reivindicados junto con compuestos de titanio.

La patente estadounidense 6,166,170 de E.I. du Pont de Nemours and Company, otorgada el 26 de diciembre de 200 describe una composición de catalizador de un compuesto de titanio, un agente complejante y una solución acuosa de ácido hipofosforoso o una sal. El compuesto de titanio tiene una fórmula general, $Ti(OR)_4$ combinada con un compuesto de circonio, $Zr(OR)_4$. Los agentes del complejo son ácidos hidrocarboxílicos, alcanolaminas, ácidos aminocarboxílicos y sus combinaciones de 2 o más.

La patente estadounidense 6,066,714, de E.I. du Pont de Nemours and Company, otorgada el 23 de mayo de 2000, describe un compuesto orgánico de titanio, un compuesto de fósforo, una amina, y un solvente como catalizador. El compuesto orgánico es $Ti(OR)_4$. El compuesto de fósforo puede ser $(RO)_x(PO)(OH)_{3-x}$ o $(RO)_y(P_2O_3)(OH)_{4-y}$. La amina es una amina terciaria. Los compuestos de aluminio, cobalto y antimonio y sus combinaciones fueron reivindicados como cocatalizadores.

La patente estadounidense 6,034,203, de E.I. du Pont de Nemours and Company, otorgada el 7 de marzo de 2000 describe un procesos catalítico utilizado en oligomerización, polimerización, y despolimerización. El catalizador tiene la fórmula de $M_xTi^{(III)}Ti^{(IV)}O_{(x+3+4y)/2}$, en donde M es metal alcali, tal como Li; x y y son números mayores o iguales a 0 en donde si x es igual cero, Y es un número menor de $\frac{1}{2}$.

La patente estadounidense 5,981,690 de E.I. du Pont de Nemours and Company, otorgada el 9 de noviembre de 1999. Esta patente muestra una solución de catalizador que contiene un ligando de titanato orgánico, silicatos orgánicos y/o siliconatos, y compuestos de fósforos. El

titanio tiene una fórmula de $Ti(OR)_4$; los compuestos de silicio y circonio pueden ser silicato y siliconato orgánico, el compuesto de fósforo puede ser un fosfónico orgánico o un ácido fosfónico. El solvente utilizado fue etilenglicol. El catalizador fue reivindicado para ser utilizado en la fabricación de PET, PEI, PPT, PBT, y etc.

La patente estadounidense 5,866,710, de Tioxide Specialties Limited, publicada el 2 de febrero de 1999 (EP 0812 818 A1, publicada el 17 de diciembre de 1999). Describe un proceso de preparación de un éster en la presencia de un catalizador y una base, el producto de ortoésteres y ortoésteres condensados de circonio y titanio. Los ortoésteres tienen la fórmula de $M(OR)_4$; los ortoésteres condensados, $RO[M(OR)_2O]_nR$; donde M puede ser circonio o titanio. El compuesto se puede ilustrar como sigue,

$M(OR)_4$, si $n = 1$

$(RO)_3MOM(OR)_3$, si $n = 2$

$(RO)_3MOM(OR)_2OM(OR)_3$, si $n = 3$, y etc.

AG 46

Esta base puede ser seleccionada de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de amonio, carbonato de sodio, hidróxido de magnesio y amonio.

WO '00/71252 A1, ACMA Limited, publicada el 30 de noviembre de 2000. Describe una composición de catalizador de esterificación. El catalizador contiene 1) un producto de hidrólisis de ortoésteres y ortoésteres de titanio condensados, circonio o aluminio; 2) un alcohol que contiene al menos 2 grupos hidroxilo; 3) un compuesto de organofósforo que contiene al menos un grupo P-OH y una base; 4) un compuesto de germanio, antimonio o estaño.

WO 99/28033 A1, Tioxide Specialties, publicada el 10 de Junio de 1999. Describe una composición de catalizador de esterificación. El catalizador contiene 1) un producto de hidrólisis de ortoésteres y ortoésteres de titanio condensados, circonio o aluminio; 2) un alcohol que contiene al menos 2 grupos hidroxilo; 3) un compuesto de organofósforo que contiene al menos un grupo P-OH y una base.

47 47

WO 97/47675 A1, Imperial Chemical Industries PLC, publicada el 18 de diciembre de 1997 también EP 0906356 juntamente con E. I. du Pont de Nemours and Company Inc., describe un catalizador que se obtiene al hacer reaccionar un titanato de alquilo o un circonato de alquilo, un alcohol, un ácido carboxílico 2-hidroxí y una base. Una sal de cobalto (II), un compuesto fosforoso, y un compuesto de sodio se reivindicaron como componentes catalizadores.

Patente estadounidense 5,874,517, Hoechst Celanese Corporation, otorgada el 23 de febrero de 1999. Describe un proceso mejorado de acetaldehído bajo. El proceso utilizó Ti mezclado y catalizadores Sb, sin embargo; se sugirió oxalato de titanilo de potasio como catalizador solo (col. 6, líneas 21 y 22). El oxalato de titanilo de potasio y el catalizador de policondensación fue reivindicado en las reivindicaciones 15 a 20.

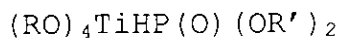
Patente estadounidense 5,902,873, de General Electric Company, otorgada el 11 de Mayo de 1999; (EP 0909774 A1, publicada el 21 de abril de 1999. Describe una composición de catalizador para la preparación de un poliéster y un copoliéster. El catalizador estaba

48

compuestos de 1) un compuesto basado en titanio o circonio, fórmula general, $Ti(OR)_4$ o $Zr(OR)_4$, los compuestos de titanio quedan estables al agua; 2) compuestos de series de lantánidos, tales como lantano, samario, europio, erbio, terbio, y cerio; 3) compuestos basados en hafnio; 4) un compuesto formado por fosfato, tal como fosfatos de metal alcalino, fosfatos de metal alcalino, hipofosfatos alcalinos, e hipofosfatos de metal alcalino. La combinación de los componentes anteriores se reivindicó. En particular, el acetilacetonato de óxido de titanio se reivindicó (en reivindicación 3, columna 13, fila 52 y 53).

Patente estadounidense 6,133,404, National Institute of Technology and Quality, otorgada el 17 de octubre de 2000. Describe un poliéster y un proceso de formación en la presencia de un catalizador compuesto que consiste de un compuesto de titanio, un compuesto de zinc, un compuesto de antimonio, y un compuesto de fósforo. Este catalizador mejora la proporción de producción de poliéster y las propiedades de los polímeros, en particular la biodegradabilidad del polímero. El compuesto de titanio tiene la siguiente fórmula general.

49



$\text{ROTi}[\text{OM}(\text{O})\text{R}']_3$, en donde M se selecciona de un átomo de carbono, átomo de fósforo, átomo de azufre y sus mezclas.

El compuesto de zinc puede ser óxido de zinc, acetato de zinc, cloruro de zinc, hidróxido de zinc y sus mezclas. Un compuesto de antimonio es seleccionado de cloruro de antimonio, acetato de antimonio, óxido de antimonio y sus mezclas. Un compuesto de fósforo puede ser uno de los siguientes, compuestos de ácido fosfórico compuestos de fosfito, compuestos de ácido fosfónico, compuesto de ácido fosfínico y sus mezclas.

La patente estadounidense 5,714,570, de Corea Institute of Science and Technology, otorgada el 3 de febrero de 1998. Revela un método para la preparación de un poliéster mediante el uso de un catalizador compuesto. El catalizador compuesto consiste de un compuesto de Sb, un compuesto de Ti, un compuesto de Sn. Un compuesto de Ti tiene una fórmula general de $(\text{R}_1\text{O})_4\text{TiHP}(\text{O})(\text{OR}_2)_2$, y el compuesto de estaño $(\text{R}_3)_2\text{SnX}$, donde x se selecciona de azufre, oxígeno, halógeno, y el compuesto que contiene un

éter, un Tio o un enlace de éster. En particular, se reivindicó oxalato de titanio potasio como se muestra en la reivindicación 9 (col. 10, líneas 52 y 53) otros compuestos metálicos (tales como germanio, zinc, manganeso, alcalino, alcalinotérreos) fueron también reivindicados. Se describió tal antioxidante, tal como un fenol oculto, fue utilizado en el proceso.

La patente estadounidense 6,143,837, de Sinco Ricerche, S.P.A., publicada el 7 de noviembre de 2000. Describe un proceso para la preparación de resina de poliéster utilizando catalizador de compuesto de Ti. La actividad de los catalizadores de Ti mostró ser 4 veces mayor que el catalizador S21. Los compuestos de titanio pueden ser seleccionados del grupo que consiste de alcóxidos de titanio, acetilacetatos de titanio, dióxido de titanio y fosfitos de titanio. Sílice mezclado con Ti se utilizó en sus ejemplos pero no se reivindicó). Un compuesto de cobalto se sugirió para ser utilizado como colorante.

Resumen de la Invención

La presente invención está basada en el descubrimiento de una combinación sinérgica de un catalizador que contiene titanio realzador de catalizador. Esta invención proporciona una mezcla catalítica novedosa que comprende un catalizador que contiene titanio de la fórmula $X_mTiO(C_2O_4)_2(H_2O)_n$, donde X se selecciona del grupo que consiste de H, Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, y amonio, $m = 1$ o 2 ; y un realzador de catalizador que comprende ácido oxálico o ácido carboxílico que contiene de 1 a 26 átomos de carbono o sus sales de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba o amonio. También se proporciona una mezcla catalizadora realzadora novedosa que comprende un compuesto de titanio de la fórmula X_mTiY_o con X seleccionado del grupo que consiste de: H, Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba y amonio, $m = 1$ o 2 , Y es un ligando de la fórmula $C_aH_bO_c$, $a = 0$ a 30 , $b = 0$ a 60 y $c = 1$ a 10 , $o = 2, 3, 4$, y un realzador de catalizador y un ácido oxálico o su sal de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba o amonio correspondiente. Una mezcla de catalizador realzado con tres componentes se puede obtener mediante la adición del segundo catalizador bien

52

sea de las anteriores mezclas de catalizador realizados, el segundo catalizador es un compuesto que contiene antimonio o germanio. También se proporciona un catalizador que contiene antimonio realizado que comprende al mezcla de un catalizador que comprende antimonio y un realizador de ácido oxálico o su correspondiente sal de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba o amonio.

••

○ Esta invención también proporciona un proceso mejorado de producción de poliéster de policondensación de reactantes que forman poliéster en la presencia de una cantidad catalíticamente efectiva de un catalizador de policondensación, en donde la mejora comprende utilizar, como catalizador de policondensación, la combinación sinérgica de un catalizador que contiene titanio y un realizador de catalizador descrito en el párrafo precedente. Un poliéster novedoso también se proporciona el cual contiene una combinación sinérgica de un catalizador que contiene titanio y el realizador de catalizador descrito en el párrafo precedente. El proceso mejorado produce un poliéster mejorado que tiene números de acetaldehidos inferiores y buen color. En el catalizador que contiene titanio y la composición realizadora de catalizador puede ser utilizada como un

○

53

catalizador de policondensación en combinación con estos catalizadores para lograr una actividad catalítica sinérgica.

Descripción Detallada de la Invención

La producción de poliéster mediante policondensación de reactivos que forman poliéster es bien conocida por aquellos expertos en la técnica. Un catalizador convencional para la reacción es óxido de antimonio. La presente invención está basada en el descubrimiento de una relación sinérgica entre catalizadores que contienen titanio y realzadores catalíticos carboxílicos o de oxalato. El catalizador y el realzador del catalizador es sorprendentemente superior en el desempeño como catalizador para reacciones de policondensación al proporcionar una actividad catalítica a cargas catalíticas reducidas y brillo superior en el poliéster resultante.

Los reactivos para formar poliésteres por vía de una reacción en policondensación son bien conocidos por aquellos expertos en la técnica y descritos en las patentes tales como la patente estadounidense 5,198,530

del inventor Kyber, M. et al., patente estadounidense 4,238,593, del inventor B. Duh, la patente estadounidense 4,356,299, del inventor Cholod et al., y la patente estadounidense 3,907,754 del inventor Tershasy et al, cuya descripción se incorpora aquí como referencia. La técnica es también descrita en "Comprehensive Polymer Science, Ed. G.C. Eastmond, et al., Pergamon Press, Oxford 1989, vol. 5. Pp. 275-315, and by R.E. Wilfong, J. Polym. Science, 54 (1961), pp. 385-410.

Una especie comercial particularmente importante de poliéster así producido es el tereftalato de polietileno (PET).

Además de las reacciones de policondensación catalizantes, las combinaciones del catalizador sinérgico de la presente invención son efectivas para catalizar esterificación y reacciones de transesterificación cuando se utilizan en cantidades catalíticamente efectivas con reactivos conocidos para participar en las reacciones de esterificación o transesterificación. Es adecuada una cantidad catalíticamente efectiva.

43

Una composición mejorada de catalizador realizado de tres componentes puede ser obtenida mediante la adición de un segundo catalizador a una composición de catalizador realizada definida anteriormente, siendo el segundo catalizador un compuesto que contiene antimonio o germanio.

CATALIZADORES DE OXALATO DE TITANIO: ejemplos de catalizadores de oxalato de titanio de la fórmula $X_mTiO(C_2O_4)_2(H_2O)_n$, donde cada x es independientemente seleccionado del grupo que consiste de H, Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba y antimonio, $m = 1$ o 2 son bien conocidos. Los oxalatos de titanilo comprenden compuestos de fórmula: $X_mTiO(C_2O_4)_2(H_2O)_n$, donde X se selecciona del grupo que consiste de: H, Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr y Ba, $m = 1$ o 2 . Los oxalatos de titanilo incluyen oxalatos de titanilo metálicos de la fórmula $M_2TiO(C_2O_4)_2(H_2O)_n$ en donde cada M es independientemente seleccionado de potasio, litio, sodio, o cesio tal como oxalato de titanilo de litio o de potasio y oxalatos de titanilo no metálico tales como oxalato de titanilo de amonio. El oxalato de titanilo puede ser anhidro ($n=0$) o contener algo de agua de hidratación, es decir N

representa la cantidad de agua de hidratación. Preferibles son H, Li, Na, K, Ca, Cs y amonio.

ÁCIDO CARBOXÍLICO O SAL: ejemplos de realizador de catalizador para los catalizadores de oxalato de titanio son un ácido carboxílico que contiene de 1 a 26 átomos de carbono o su correspondiente sal de ácido carboxílico que tiene un anión seleccionado del grupo que consiste de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba y amonio. Como se utiliza aquí, "ácido carboxílico" incluye ácido bicarboxílico. Ejemplos de tales ácidos carboxílicos o sales son bien conocidas e incluyen acetato de sodio, propionato de sodio, citrato de sodio, butirato de sodio, formato de sodio, fumarato de sodio, ácido malónico, acetato de potasio, benzoato de potasio, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido maléico. Los preferidos son acetato de potasio, benzoato de potasio.

CATALIZADORES QUE CONTIENEN TITANIO: ejemplos de compuestos que contienen titanio de la fórmula X_mTiY_o con X seleccionado del grupo que consiste de: H, Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba y amonio, $m=0, 1$ o 2 , Y es un ligado de fórmula $C_aH_bO_c$, $a=0$ a 30 , $b=0$ a 60 , y $c=1$ a 10 ; $o=2, 3, 4$, incluye: acetilacetato ($a=5$, $b=7$, y $C=2$); i-

57

propionato ($a=3$, $b=7$, y $c=1$); butóxido ($a=4$, $b=9$, y $c=1$); bis (2,2,6,6-tetrametil-5-oxoheptanedionato), es decir $a=11$, $b=19$, y $c=2$. Los preferidos son acetilacetato, isopropóxido, bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanedionato).

ÁCIDO OXÁLICO O SAL: ejemplos de un realzador de catalizador para dichos compuestos que contienen titanio son ácidos oxálicos o sus correspondientes ácidos oxálicos de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, o amonio. Preferidos son H, Li, Na, K, Ca, Cs, y amonio.

CATALIZADORES QUE CONTIENEN ANTIMONIO: ejemplos de catalizadores que contienen antimonio que pueden ser agregados a la combinación sinérgica del oxalato de titanio realzado con catalizadoras que contienen titanio definidas anteriormente son Sb_2O_3 , $Sb(CH_3COO)_3$, y $Sb_2(OCH_2CH_2O)_3$.

CATALIZADORES QUE CONTIENEN GERMANIO: ejemplos de catalizadores que contienen germanio que pueden ser agregados a la combinación sinérgica del oxalato de titanio realzado o catalizadoras que contienen titanio definidas anteriormente son GeO_2 , $Ge(OC_2H_5)_4$, $Ge[OCH(CH_3)_2]_4$, $Ge(OCH_3)_4$. Preferido es GeO_2 .

138

CATALIZADORES QUE CONTIENEN ANTIMONIO REALZABLE:
ejemplos de catalizadores que contienen antimonio que pueden ser realzados con un ácido carboxílico o una sal o un ácido oxálico o una sal son Sb_2O_3 , $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{Sb}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$.

Cocatalizadores: cocatalizadores que funcionan en combinación con el catalizador que contiene titanio y el realzador incluyen triacetato de antimonio, $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, glicóxido de antimonio, $\text{Sb}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$, óxido de antimonio (Sb_2O_3).

Una cantidad efectiva para realzar la actividad catalítica del catalizador de oxalato de titanilo o un catalizador que contiene titanio es al menos aproximadamente 0,1 parte de realzador por parte de catalizador de oxalato de titanilo. El preferible va de 0,1 parte a aproximadamente 100 partes de realzador por partes de catalizador basados en el peso total del titanio en el catalizador.

Cuando se usan en combinación con un realzador, una cantidad catalíticamente efectiva de catalizador que

contiene titanio se debe agregar a los reactivos formadores de poliéster, generalmente al menos 0,1 parte basada en el peso de titanio. Los preferibles van de aproximadamente 1 parte a 40 partes por millón de catalizador con base en el peso de titanio en el catalizador y el peso de los reactivos formadores de poliéster.

○ Cuando se utilizan en combinación con un realzador, una cantidad catalíticamente efectiva de un catalizador que contiene antimonio se debe agregar a los reactivos formadores de poliéster. Los preferidos van desde una parte a aproximadamente 240 partes por millón de catalizador con base en el peso del antimonio del catalizador y el peso de los reactivos formadores de poliéster. Para realzar un catalizador que contiene antimonio, una cantidad efectiva para la actividad catalítica de un catalizador que contiene antimonio es de al menos aproximadamente 0,1 parte de realzador por parte de catalizador que contiene antimonio con base en el peso del antimonio en dicho catalizador que contiene antimonio. Preferible va de 0,1 parte a aproximadamente 80 partes de realzador por parte de catalizador con base en el peso total del titanio en el catalizador.

○

60

La cantidad preferida de un catalizador que contiene antimonio o germanio para uso en combinación con oxalato de titanio realzado o catalizador que contiene titanio descrito anteriormente va de aproximadamente 0,1 partes a aproximadamente 80 partes con base en el peso de titanio. Muy preferido va de 1 a 40 partes de catalizador que contiene antimonio o germanio.

Los catalizadores o las mezclas realzadoras de la presente invención son utilizadas para hacer poliésteres típicamente al disolverlos primero en un solvente que es compatible con reactivos formadores de poliéster, o preferibles en uno de los reactivos mismos, tales como etilenglicol.

El desempeño sinérgico de realzador catalizador en combinación con uno o más catalizadores para una reacción de policondensación para la producción de resina PET se muestra en los siguientes ejemplos.

Ejemplos

En una reacción de policondensación de poliéster, acetaldehído (AA) es un subproducto de polimerización indeseable. El índice de polimerización se mide como proporción en la cual la viscosidad intrínseca (IV) se incrementa durante la reacción. El cambio de viscosidad intrínseca es una indicación del grado de polimerización que ha ocurrido durante la reacción.

Ejemplos 1 a 20 y A a G

La evaluación de catalizador fue llevada a cabo con reactor 2 L de acero inoxidable de 3/16 ajustado con una válvula de bola al fondo del reactor. El recipiente fue equipado con 3 puertos de entrada, un puerto de salida, un puerto de termo pozo y un puerto transductor de presión, y fue agitado verticalmente por un motor eléctrico con monitoreo de amperaje. El laboratorio experimental fue todo conducido sobre una escala de 4,0 moles, usando como reactivos formadores de poliéster, (BHET) y una receta de autoclave de resina de botella normal. Los catalizadores experimentales fueron agregados al momento de cargar el BHET.

62

Bis(2-hidroxietil)tereftalato (BHET) y un catalizador fueron agregados al reactor y los contenidos blanqueados con nitrógeno. Las mezclas fueron calentadas bajo presión reducida con agitación constante. El etilenglicol (EG) producido durante la polimerización fue removido y atrapado. La polimerización fue a 280° C, bajo vacío y típicamente alrededor de 1 torr. La reacción fue terminada cuando el torque agitador alcanzó un nivel, indicado por el amperaje del motor agitador, típicamente para un polímero de IV~0,6. El polímero en estado fundido bajo nitrógeno (contenía menos de 2 ppm de oxígeno) fue descargado por la válvula de bola del fondo y calmado en un cono llenado con agua fría. Pepitas de grueso de ¼ de pulgada en diámetro y 1/16 de grueso (para medida de color) fueron hechas por medio de llenar el polímero fundido en un moldeador de presión y enfriados inmediatamente en agua fría.

La viscosidad intrínseca de la solución (IV) fue medida por el siguiente método ASTM D 4603. El acetaldehído (AA) fue medido a 150° C usando cromatografía de gas (GC) equipada con un analizador de cabeza de espacio. La brillantez (L*) y amarillosidad

(b*) fueron determinadas por el método e instrumento de Lab Hunter.

Veintisiete muestras ejemplo fueron llevadas usando el anterior procedimiento y varios catalizadores y cantidades de promotor de catalizador.

○ Ejemplo A de catalizador - 180 ppm de oxalato de potasio - tiempo de reacción = 124 minutos.

Ejemplo B de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de oxalato de titanilo de potasio - tiempo de reacción = 118 minutos.

○ Ejemplo C de catalizador - 6 ppm de oxalato de titanilo de titanio de potasio - tiempo de reacción = 71 minutos.

Ejemplo D de catalizador - 25 ppm de óxido de antimonio a partir de antimonio (III) - tiempo de reacción = 122 minutos.

Ejemplo 1 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de oxalato de titanilo de potasio + 90 ppm de oxalato de potasio - tiempo de reacción = 111 minutos.

Ejemplo 2 de catalizador - 90 ppm de oxalato de potasio + 25 ppm antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 120 minutos.

○ Ejemplo 3 de catalizador - 180 ppm de oxalato de potasio + 50 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 130 minutos.

Ejemplo 4 de catalizador - 90 ppm de oxalato de potasio + 100 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 112 minutos.

○ Ejemplo 5 de catalizador - 2 ppm titanio a partir de oxalato de titanilo de potasio + 90 ppm de oxalato de potasio + 25 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 105 minutos.

Ejemplo E de catalizador - 240 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 90 minutos.

Ejemplo F de catalizador - 240 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 100 minutos.

○ Ejemplo 6 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de oxalato de titanilo de potasio + 90 ppm de oxalato de potasio + 25 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 73 minutos.

○ Ejemplo 7 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de oxalato de titanilo de potasio + 90 ppm de oxalato de amonio + 25 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 78 minutos.

Ejemplo 8 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de oxalato de titanilo de amonio + 90 ppm de oxalato de potasio + 25 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 79 minutos.

Ejemplo 9 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de oxalato de titanilo de amonio + 2 ppm de titanio a partir de oxalato de titanilo de amonio + 90 ppm de oxalato de amoniaco + 25 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 77 minutos.

○ Ejemplo 10 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de oxalato de titanilo de potasio + 90 ppm de acetato de potasio + 25 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 81 minutos.

○ Ejemplo 11 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de oxalato de titanilo de potasio + 90 ppm de benzoato de potasio + 25 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 72 minutos.

Ejemplo 12 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato)oxotitanio + 90 ppm de oxalato de potasio + 25 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 72 minutos.

67

Ejemplo 13 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de di(i-propóxido)bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato)titanio + 90 ppm de oxalato de potasio + 25 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 100 minutos.

Ejemplo 14 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de acetilacetato de óxido de titanio + 90 ppm de oxalato de potasio + 25 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) -- tiempo de reacción = 114 minutos.

Ejemplo 15 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de oxalato de titanilo de potasio + 90 ppm de oxalato de calcio + 25 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 109 minutos.

Ejemplo 16 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de oxalato de titanilo de potasio + 45 ppm de ácido oxálico + 25 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 108 minutos.

68

Ejemplo 17 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de oxalato de titanilo de potasio + 90 ppm de oxalato de sodio + 25 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 108 minutos.

Ejemplo 18 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de oxalato de titanilo de litio + 50 ppm de oxalato de litio + 25 ppm de antimonio a partir de óxido de antimonio (III) - tiempo de reacción = 102 minutos.

Ejemplo G de catalizador - 60 ppm de germanio a partir de óxido de germanio - tiempo de reacción = 149 minutos.

Ejemplo 19 de catalizador - 10 ppm de germanio a partir de óxido de germanio + 90 ppm de oxalato de potasio - tiempo de reacción = 130 minutos.

Ejemplo 20 de catalizador - 2 ppm de titanio a partir de oxalato de titanilo de potasio + 90 ppm de oxalato de potasio + 7 ppm de germanio a partir de óxido de germanio - tiempo de reacción = 123 minutos.

Resultados de los Ejemplos y Discusión

Ejemplo	Cantidad (mg)	Poli tiempo (min)	IV	AA (ppm)	L*	b*
A	185,5	124	0,252	66,1	80,3	3,6
B	15,4	118	0,583	52,9	76,6	8,3
C	46,5	71	0,583	42,7	78,4	7,1
D	30,8	122	0,230	53,7	na	na
1	106,4	111	0,591	52,6	76,6	7,7
2	125,9	120	0,461	24,4	68,3	5,8
3	246,8	130	0,536	46,1	80,4	6,5
4	215,6	112	0,587	38,3	77,6	6,0
5	137,0	105	0,596	42,4	81,4	5,3
E	298,9	90	0,593	34,9	69,9	5,3
F	296,7	100	0,586	34,3	70,0	5,9
6	137,2	73	0,514	26,8	79,6	3,4
7	137,6	78	0,520	32,4	77,3	4,7
8	133,6	79	0,519	33,8	80,4	4,1
9	134,2	77	0,542	19,4	78,6	5,6
10	137,1	81	0,538	22,0	78,3	5,3
11	208,9	72	0,534	18,2	75,5	6,1
12	140,7	72	0,540	19,9	66,4	5,2
13	145,5	100	0,590	45,6	65,7	5,2
14	134,3	114	0,589	42,9	71,9	6,8
15	137,9	109	0,597	42,9	78,3	6,2
16	92,7	108	0,607	39,7	76,2	6,9
17	137,5	108	0,600	43,0	80,8	5,0
18	95,7	102	0,583	37,7	80,4	5,9
G	89,8	149	0,586	43,9	79,9	5,1
19	106,3	130	0,494	41,3	64,6	3,7
20	117,9	123	0,583	42,5	74,1	8,4

Al compara los ejemplos A, B, C y 1, 180 ppm de oxalato de potasio solo produjo un polímero con un IV de 0,252 después de 124 minutos. Usando el ejemplo B como

70

una línea modelo, para un polímero de IV similar, 118 minutos fueron necesarios para 2 ppm de titanio en oxalato de titanilo de potasio mientras que solo 71 minutos fueron requeridos para 6 ppm de titanio como se muestra en el ejemplo C. La adición de oxalato de potasio al oxalato de titanilo de potasio mejoró la velocidad de polimerización como puede verse en el ejemplo 1.

○ Al comparar los ejemplos A, D, 2, 3, 4 E y F, 180 ppm de oxalato de potasio solo produjo un polímero común IV de 0,252 después de 124 minutos, 25 ppm de antimonio en óxido de antimonio produjo un polímero con un IV de 0,230 después de 122 minutos. Se muestra en los ejemplos 2, 3, y 4 que la adición de oxalato de potasio al antimonio mejoró la velocidad de polimerización, produjo la cantidad de acetaldehído, y también incrementó la brillantez en comparación con los ejemplos E y F.

○ Al comparar los ejemplos B y 5, usando la combinación de oxalato de titanilo de potasio, oxalato de potasio, y óxido de antimonio, la velocidad de polimerización fue mucho mayor, la concentración de acetaldehídos fue menor, y el polímero resultante fue más brillante y menos amarilloso.

21

Al comparar los ejemplos 5, E y F, los tres componentes de catalizador produjeron mayor brillantez y menos amarillez al polímero que el óxido de antimonio. Es preferible que la velocidad para los tres componentes puede ser mejorada adicionalmente en la cantidad de acetaldehído en el polímero resultante puede adicionalmente ser reducida ajustando la composición de los tres componentes.

Al comparar los ejemplos 6 a 9, reemplazando el potasio con amoniaco con tres componentes de catalizador redujo la velocidad de polimerización ligeramente. El polímero resultante por el catalizador que contenía el amoniaco fue ligeramente más amarilla.

Al comparar los ejemplos 5, 6, 10 a 14, diferentes ligandos tales como oxalato, acetato, benzoato, bis-2,2,6,6,-tetrametil-3,5-heptanodionato, i-propoxidato, acetilacetato han sido usados. Los catalizadores que contenían estos ligandos polimerizaron el BHET en una velocidad comparable con el catalizador que contenía oxalato. Sin embargo, los polímeros que usan catalizadores que contiene ligandos en vez de oxalato

72

fueron menos brillantes y más amarillos. Por lo tanto, la modalidad de oxalato de la presente invención es la preferida sobre las modalidades que contienen ligandos de la invención.

Al comparar los ejemplos 5, 15 a 18, aunque los catalizadores que contenían H, Li, Na, K y Ca pueden polimerizar el BHET a una velocidad similar, los catalizadores que contenían Li produjeron la menor cantidad de acetaldehído en el polímero resultante y por lo tanto es el preferido.

Al comparar los ejemplos G, 19 y 20, el catalizador de germanio puede ser promovido o mejorado por el oxalato de potasio.

73

REIVINDICACIONES

1. Una combinación de catalizador que comprende un oxalato de titanilo de la fórmula $X_mTiO(C_2O_4)_2(H_2O)_n$, donde cada X se selecciona independientemente del grupo que consiste de: H, Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, y amoniaco, $m = 1$ o 2 ; y un realzador de catalizador que comprende ácido oxálico o ácido carboxílico que contiene de 1 a 26 átomos de carbono o sus correspondientes sales de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba o amoniaco.
2. Un catalizador mejorado que comprende un compuesto de titanio de la fórmula X_mTiY_o con X seleccionado del grupo que consiste de: H, Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba y amoniaco, $m = 1$ o 2 , Y es un ligando de la fórmula $C_aH_bO_c$, $a = 0$ a 30 , $b = 0$ a 60 y $c = 1$ a 10 , $o = 2, 3, 4$, y un realzador de catalizador y un ácido oxálico o su sal de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba o amonio correspondiente.

7A

3. El catalizador de la reivindicación 1 que comprende adicionalmente un mejorador de catalizador adicional de un compuesto que contiene antimonio o germanio.
4. El catalizador de la reivindicación 2 que comprende adicionalmente un mejorador de catalizador adicional de un compuesto que contiene antimonio o germanio.
5. Una combinación de catalizador mejorado que comprende un catalizador que contiene antimonio y un mejorador de catalizador de un ácido oxálico o su correspondiente sal de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba o amonio.
6. Una combinación de catalizador mejorado que comprende un catalizador que contiene germanio y un mejorador de catalizador de un ácido oxálico o su correspondiente sal de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba o amoniaco.

7. La combinación catalizadora de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en donde la concentración de titanio está entre 0,1 a 100 ppm.
8. La combinación de la reivindicación 1 en donde el mejorador de catalizador se selecciona a partir del grupo que consiste de oxalato de titanilo de litio, oxalato de titanilo de potasio y oxalato de titanilo de amoníaco.
9. La combinación de la reivindicación 2 en donde el mejorador de catalizador se selecciona a partir del grupo que consiste de oxalato de litio, LiC_2O_4 , oxalato de sodio, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, oxalato de potasio, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, oxalato de rubidio, $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4$, y oxalato de cesio $\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_4$.
10. La combinación de la reivindicación 1 en donde el oxalato de titanilo se selecciona a partir del grupo que consiste de oxalatos de titanilo metálico de la fórmula $\text{M}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_n$ en donde cada M se selecciona a partir de potasio, litio, sodio, cesio, y un catión no metálico tal como un amoníaco.

76

11. La combinación de la reivindicación 1, en donde el mejorador de catalizador es oxalato de litio y el oxalato de titanilo es oxalato de titanilo de litio.

12. La combinación de la reivindicación 5 en donde el catalizador que contiene antimonio se selecciona a partir del grupo que consiste de triacetato de antimonio, $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, triglicóxido de antimonio, $\text{Sb}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$, óxido de antimonio (Sb_2O_3).

13. La combinación de la reivindicación 1, en donde el mejorador de catalizador de oxalato comprende entre 0,1 partes a 80 partes en peso de la combinación con base en el peso del titanio.

14. La combinación de la reivindicación 2, en donde el mejorador de catalizador comprende entre 0,1 partes a 80 partes en peso de la combinación con base en el peso del titanio.

15. La combinación de la reivindicación 5, en donde el mejorador de catalizador comprende entre 0,1 partes a 80 partes en peso de la combinación con base en el peso del antimonio.

16. La combinación de la reivindicación 6, en donde el mejorador de catalizador comprende entre 0,1 partes a 80 partes en peso de la combinación con base en el peso del germanio.

17. La combinación de la reivindicación 3, en donde el mejorador comprende entre 0,1 partes a 80 partes en peso de la composición.

18. La combinación de la reivindicación 4, en donde el mejorador comprende entre 0,1 partes a 80 partes en peso de la composición.

19. Un proceso mejorado para producir un poliéster por la policondensación catalizada del poliéster que forma por la policondensación catalizada de reactivos formadores de poliéster en la presencia de un catalizador de policondensación, en donde



la mejora comprende utilizar como catalizador la combinación de la reivindicación 1.

20. Un proceso mejorado para producir un poliéster por la policondensación catalizada de reactivos formadores de poliéster en la presencia de un catalizador de policondensación, en donde la mejora comprende utilizar como catalizador la combinación de la reivindicación 2.

21. Un proceso mejorado para producir un poliéster por la policondensación catalizada de los reactivos formadores de poliéster en la presencia de un catalizador de policondensación, en donde la mejora comprende utilizar como catalizador la combinación de la reivindicación 5.

22. Un proceso mejorado para producir un poliéster por la policondensación catalizada de reactivos formadores de poliéster en la presencia de un catalizador de policondensación, en donde la mejora comprende utilizar como catalizador la combinación de la reivindicación 6.

23. Un proceso mejorado para producir un poliéster por la policondensación catalizada de reactivos formadores de poliéster en la presencia de un catalizador de policondensación, en donde la mejora comprende utilizar como catalizador la combinación de la reivindicación 7.

24. Un proceso mejorado para producir un poliéster por la policondensación catalizada de reactivos formadores de poliéster en la presencia de un catalizador de policondensación, en donde la mejora comprende utilizar como catalizador la combinación de la reivindicación 9.

25. Un poliéster mejorado que contiene la combinación de la reivindicación 1.

26. El poliéster mejorado de la reivindicación 24 en donde la combinación de catalizador comprende entre 0,1 partes a 80 partes por millón de poliéster.

27. El poliéster mejorado producido por el proceso de la reivindicación 19.

80

28. Un poliéster mejorado que contiene la composición de la reivindicación 2.

29. El poliéster mejorado de la reivindicación 24 en donde el poliéster es tereftalato de polietileno.

30. La combinación de la reivindicación 1 disuelta en un disolvente.

31. La combinación de la reivindicación 30 en donde el disolvente es etilenglicol.

81

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se basa en el descubrimiento de que los oxalatos de titanilo pueden promover la funcionalidad catalítica de los catalizadores de oxalato de titanilo. Esta invención suministra una composición catalítica novedosa que contiene un catalizador de oxalato de titanilo y un mejorador de catalizador de oxalato metálico y opcionalmente contiene un cocatalizador metálico tal como catalizador con base en antimonio. Una relación sinérgica ha sido descubierta entre el catalizador de oxalato de titanilo y el mejorador de catalizador. Una relación sinérgica también se ha descubierto entre el catalizador de oxalato de titanilo, el mejorador de catalizador y un cocatalizador metálico tal como el óxido de antimonio o el triacetato de antimonio. También se suministra un proceso mejorado para producir poliéster por la policondensación de reactivos formadores de poliéster en la presencia de una cantidad catalíticamente efectiva de un catalizador de policondensación, en donde la mejora comprende utilizar como catalizador de policondensación, la composición catalizadora novedosa que contiene un oxalato de titanilo tal como el oxalato de titanilo de litio y un mejorador

82

de catalizador tal como un oxalato metálico de no titanilo similar al oxalato de litio y opcionalmente contiene un catalizador metálico tal como un óxido de antimonio o un triacetato de antimonio. El proceso mejorado produce un poliéster mejorado que tiene menor números de acetaldehído y un buen color. La composición de oxalato de titanilo/mejorador de catalizador puede ser utilizado como un catalizador de policondensación en combinación con otros catalizadores para lograr actividad catalítica sinérgica. Se prefiere una combinación de oxalato de titanilo de litio o potasio, Li_2 o $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, litio o oxalato de potasio, Li_2 o $\text{K}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ con óxido de antimonio o triacetato de antimonio o triglicóxido de antimonio.