

26 MAR 1950  
222037

PATENTE DE INVENCION



I.C.I. Case No. T 11480.

999037  
MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento de fabricación de tereftalatos bis  
(hidroxi-alcohólico)".

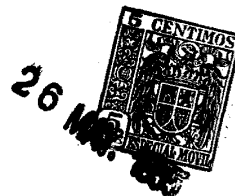
=====

Solicitantes : IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,  
entidad inglesa, residentes en Imperial  
Chemical House, Millbank, Londres,  
Inglaterra.

====

Este invento se refiere a la fabricación de  
poliésteres partiendo de glicoles y de ácido tereftálico.

- En la memoria de la Patente británica nº 578079,  
se ha propuesto fabricar poliésteres haciendo reaccionar
5. un glicol de la serie  $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$  con ácido tereftálico  
o un ester alifático inferior de este ácido, y calentando  
el producto de reacción para obtener esteres en estado  
de polimerización elevada. Teóricamente, puede decirse  
que este proceso se verifica en dos etapas: primero se
  10. forma el ester di-glicólico de ácido tereftálico, o sea,



el tereftalato bis(hidroxi-alcohílico), material que se somete luego a la policondensación, para formar un poliester. En la práctica, en la primera etapa de la reacción/<sup>no</sup>se obtiene un producto homogéneo, constituido solamente

15. por el ester, sino una mezcla formada principalmente por tereftalato bis(hidroxi-alcohílico) con algunos poliesteres de bajo peso molecular, derivados del mismo. Sin embargo, para mayor sencillez, el producto de esta primera reacción se denominará "tereftalato bis(hidroxi-alcohílico)"

20. en la Memoria y en las reivindicaciones.

Se ha observado que, cuando como material de partida se usa ácido tereftálico en lugar de un ester alifático inferior del ácido, el tiempo de reacción para obtener el tereftalato bis(hidroxi-alcohílico) tiende a

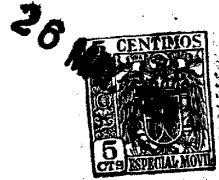
25. prolongarse, y ello es un inconveniente cuando se desea emplear el procedimiento en la producción comercial. Se ha observado también que el período de reacción cuando el ácido tereftálico se hace reaccionar con glicol, aumenta al crecer la relación molecular de ácido tereftálico a

30. glicol, en la mezcla de reacción. Se ha comprobado que este período de reacción se reduce en alto grado cuando ésta se lleva a cabo en presencia/<sup>de</sup>algo de tereftalato bis (hidroxi-alcohílico) ya formado, aún empleando relaciones moleculares elevadas de ácido tereftálico a glicol. El

35. hecho de poderse emplear en la reacción cantidades menores de glicol, es un factor importante en la aplicación comercial, ya que permite la preparación de más tereftalato bis(hidroxi-alcohílico) de cada carga de la vasija de reacción. Con preferencia debe usarse una relación molecular

40. de 1:2 entre ácido tereftálico y glicol.

222037



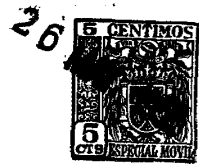
De acuerdo con este invento, por tanto, se proporciona un procedimiento para la fabricación de tereftalatos bis(hidroxi-alcohólicos) haciendo reaccionar ácido tereftálico con glicoles de la fórmula  $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$  (en la que  $n$  es un número entero entre 2 y 10), caracterizado porque al iniciarse la reacción se halla presente algo del tereftalato bis(hidroxi-alcohólico).

Este invento comprende también un procedimiento semi-contínuo para preparar tereftalatos bis(hidroxi-alcohólicos) en el que se hace reaccionar ácido tereftálico con un glicol de la fórmula  $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ , en la que  $n$  es un número entero desde 2 a 10, estando presente algo de tereftalato bis(hidroxi-alcohólico) al iniciarse la reacción, y cuando la esterificación es completa, una porción del producto se mezcla con más glicol y más ácido tereftálico y se repite el proceso de esterificación.

Este invento comprende, dentro de su alcance, la fabricación de poliesteres partiendo de tereftalatos bis(hidroxi-alcohólicos) preparados por el procedimiento antes indicado. Se relaciona especialmente con la fabricación de tereftalato de polietileno, partiendo de ácido tereftálico y de glicol etilénico. Este poliester es bien conocido como material formador de fibras de gran valor comercial.

Los tereftalatos bis(hidroxi-alcohólicos) de este invento, pueden transformarse en poliesteres calentándolos en condiciones de polimerización, preferentemente en presencia de un catalizador. Al fabricar tereftalato de polietileno partiendo de tereftalato bis(hidroxi-etílico), se ha comprobado que los compuestos

222037



de antimonio son muy adecuados para usarlos como catalizadores.

Los ejemplos siguientes, en los que todas las partes son en peso, aclaran este invento, sin limitar su alcance.

75.

EJEMPLO 1.

Se hacen reaccionar, en ebullición y agitando, 60 partes de ácido tereftálico y 135 partes de glicol etilénico. El agua formada durante la reacción se destila a través de una columna destiladora cuya temperatura superior se mantiene próxima a 100°C. La solución completa del ácido tereftálico, que indica la terminación de la reacción de esterificación, se realiza en seis horas. El producto, que forma una pasta blanca y semi-cristalina al enfriarse, está constituido esencialmente por tereftalato bis(beta-hidroxi-etílico).

80.

85.

El procedimiento se repite con 27, 42 y 85 partes del producto de la primera reacción anterior, presentes en la mezcla de ácido tereftálico y glicol etilénico, al iniciarse la reacción. Los tiempos de reacción se comparan en la Tabla siguiente:

90.

Tereftalato bis(beta-hidroxietílico)  
presente al iniciarse la reacción.

Tiempo

Nada	6 horas
27	4 horas 45 minutos
42	3 horas 45 minutos
85	3 horas 30 minutos

EJEMPLO 2.

Se hacen reaccionar en ebullición, como se describe en el ejemplo 1, 60 partes de ácido tereftálico y 90 partes de glicol etilénico (relación molecular 1:4

95.

222037



aproximadamente). La solución completa se obtiene despues de 7 horas 40 minutos. El producto está constituido, esencialmente, por tereftalato bis(beta-hidroxiético). Una repetición del procedimiento con 65 partes del tereftalato bis(beta-hidroxiético) previamente formado, presentes al iniciarse la reacción, proporciona la solución completa en 4 horas 54 minutos.

105. EJEMPLO 3.

Se hacen reaccionar en ebullición, como en el ejemplo 1, 83 partes de ácido tereftálico 62 partes de glicol etilénico y 127 partes de tereftalato bis(beta-hidroxiético), (relación molecular de 1:2). La solución completa del ácido tereftálico se obtiene en 5 horas.

Se retira la mitad de la pasta blanca semicristalina obtenida, y se añaden otras 83 partes de ácido tereftálico y 62 partes de glicol etilénico al tereftalato bis(beta-hidroxiético) restante, y se repite el proceso de esterificación.

Incluso despues de repetir el ciclo 5 veces, se obtiene un producto excelente y no existe indicación alguna de acumulación de impurezas, tales como poliglicoles. Esto se demuestra preparando un poliester del ester obtenido de los varios ciclos, empleando el procedimiento siguiente.

El tereftalato bis(beta-hidroxiético) se policondensa calentándolo durante tres horas a 275°C. a una presión reducida de 0,33 mm. de mercurio, empleando 0,02% de óxido de antimonio como catalizador. En todos los casos la viscosidad intrínseca de los poliesteres

222037



es practicamente la misma y todos tienen un punto de reblandecimiento superior a 260°C. El tereftalato  
130. bis(beta-hidroxietílico) obtenido del quinto ciclódio un poliester de calidad igual a la del obtenido del primer ciclo.

EJEMPLO 4.

Se repite la primera etapa del ejemplo 3,  
135. calentando 83 partes de ácido tereftálico con 62 partes de glicol etilénico, sin adición de tereftalato bis(beta-hidroxietílico) alguno. La solución completa no se obtiene ni aún despues de 20 horas, indicando que la esterificación es incompleta.

140. Este ejemplo muestra que la mejora en el tiempo de reacción obtenida empleando el procedimiento de este invento, se demuestra aun mas claramente cuando se usan relaciones moleculares reducidas de ácido tereftálico y glicol.

145. La mejora en el tiempo de reacción es apreciable aún con la adición de pequeñas cantidades de tereftalato bis(hidroxi-alcohílico) pero se prefiere que para la producción comercial, al iniciarse cada una de las reacciones se halle presente una cantidad de  
150. tereftalato bis(hidroxi-alcohílico) equivalente por lo menos al 15% en peso del ácido tereftálico.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica,  
155. debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de



- detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Patente presentada en Inglaterra
160. con fecha 4 de junio de 1954, bajo el N<sup>o</sup> 16,581, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención
165. por 20 años en España: "Procedimiento de fabricación de tereftalatos bis(hidroxi-alcohólicos)"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1<sup>a</sup>.- Procedimiento de fabricación de tereftalatos bis(hidroxi-alcohólicos), caracterizado
170. por hacerse reaccionar ácido tereftálico con glicoles de la fórmula  $HO(CH_2)_nOH$  (en la que n es un entero de 2 a 10), y porque al iniciarse la reacción se encuentra presente algo de tereftalato bis(hidroxi-alcohólico).
175. 2<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el tereftalato bis(hidroxi-alcohólico) es tereftalato bis(beta-hidroxietílico).
180. 3<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1<sup>a</sup> o 2<sup>a</sup>, caracterizado porque la cantidad de tereftalato bis(hidroxi-alcohólico) presente es, por lo menos, el 15% en peso del ácido tereftálico.
185. 4<sup>a</sup>.- Procedimiento de fabricación de tereftalatos bis(hidroxi-alcohólicos); caracterizado por ser semi-continuo y porque el ácido tereftálico se hace reaccionar con un glicol de la fórmula  $HO(CH_2)_nOH$ , en la

222037



que n es un entero de 2 a 10, algo del tereftalato bis(hidroxi-alcohílico) está presente al iniciarse la reacción, y cuando la esterificación es completa, 190. una parte del producto se mezcla con mas glicol y mas ácido tereftálico, y se repite el proceso de esterificación.

5<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por usarse en la mezcla de reacción una relación molecular de ácido tereftálico a glicol de 1:2 195. practicamente.

6<sup>a</sup>.- Procedimiento de fabricación de tereftalatos bis(hidroxi-alcohílicos), caracterizado por emplearse en la obtención de tereftalatos de 200. polimetileno altamente polimerizados, y por comprender el calentar un tereftalato bis(hidroxi-alcohílico), obtenido por un procedimiento especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en condiciones 205. de polimerización, preferentemente en presencia de un catalizador.

7<sup>a</sup>.- Procedimiento de fabricación de tereftalatos bis(hidroxi-alcohílico); tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria que 210. consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

26 MAY. 1955

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GÓMEZ ACEBO / MODET  
P. P