



- 8 FEB.

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case N° T.11741.

22 6574

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la fabricación de ésteres"

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

Este invento se refiere a un procedimiento perfeccionado para la fabricación de ésteres, más especialmente a los ésteres susceptibles de obtenerse de un glicol de la serie $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ en la que n es mayor que 1 y no excede de 10, y ácido tereftálico.

5. Por la memoria de la patente británica n° 578.079, es conocido, por ejemplo, el esterificar el ácido tereftálico con glicol etilénico, por reflujo. Sin embargo, para la esterificación prácticamente completa, se comprobó
10. la necesidad de prolongar el reflujo durante 72 horas.



Para disminuir el tiempo de la reacción, se han indicado distintos métodos, tal como, por ejemplo el empleo de un gran exceso de glicol en la mezcla de reacción.

15. Se ha comprobado, que si el ácido teraftálico se hace reaccionar con un glicol de la serie $\text{OH}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, en la que n es superior a 1, sin exceder de 10, a presión superior a la atmosférica y a temperaturas que exceden del punto normal de ebullición del glicol empleado, se obtiene un grado de esterificación comparable al que se consigue a la presión atmosférica, aunque con un tiempo de reacción mucho más corto.

20. De acuerdo con este invento se proporciona un procedimiento perfeccionado para la esterificación de ácido tereftálico con un glicol de la serie $\text{OH}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, en la que n es superior a 1, pero no excede de 10, en el que la esterificación se realiza a presiones superiores a la atmosférica y a temperaturas mayores que el punto normal de ebullición del glicol empleado.

25. El tereftalato de glicol polimetilénico así formado es un producto intermedio valioso para la formación de tereftalatos de polimetileno muy polimerizados, de gran importancia comercial como materiales formadores de filamentos, fibras y películas. La policondensación de los tereftalatos de glicol, puede realizarse en presencia de un catalizador, con preferencia el óxido de antimonio.

30. Se ha comprobado que el poliéster resultante, cuando un tereftalato de glicol obtenido de acuerdo con el procedimiento de este invento se condensa, presenta un

40.

22 6574-8 FEB 6



color muy mejorado, tiene un punto de ablandamiento más elevado y presenta menos reacciones secundarias, como evidencia la disminución en unidades de poliglicol presentes en el poliéster final, con respecto al poliéster obtenido del mismo glicol y de igual ácido tereftálico, cuando la esterificación se realiza en condiciones atmosféricas.

45. Se ha comprobado la ventaja, en el procedimiento de este invento, de añadir al glicol una pequeña cantidad, por ejemplo hasta 0,1 parte, de un álcali. Esto resulta especialmente útil cuando el glicol empleado es el 1:4-butanodiol, que en las condiciones de la reacción, tiende a convertirse en tetrahidrofurano y, por esta razón, se ha comprobado la conveniencia especial del hidróxido de sodio.

50. Aunque el procedimiento descrito en esta memoria, se describe como procedimiento por partidas, dicho procedimiento conduce especialmente a un funcionamiento semicontínuo o contínuo, tratando una alimentación contínuo de pasta de glicol/ácido tereftálico de composición especificada, y dejando escapar continuamente el exceso de presión del recipiente de reacción, para conseguir la presión especificada correspondiente. Se ha comprobado que empleando una pasta de glicol/ácido tereftálico, de una relación molar de 2,5 : 1 en una cascada con una alimentación por bomba, usando una temperatura de reacción de 230-235° C. a una presión de 3,5 kg./cm², retirando los productos volátiles formados en la reacción, a través de una columna de reflujo, de la parte inferior de la cascada se obtiene continuamente



tereftalato de glicol etilénico.

Los ejemplos siguientes en los que todas las partes y porcentajes son ponderales, aclaran el alcance de este invento, sin limitarlo en modo alguno.

75. EJEMPLO 1 - En un autoclave, con agitación, en el que la presión se mantiene a 2,45 kg./cm² y la temperatura a 230° C., se hacen reaccionar 830 partes de ácido tereftálico y 620 partes de glicol etilénico (2,0 mols.). Al proseguir la esterificación, el agua formada produce un ascenso en la presión por encima del nivel citado, y para mantener la presión constante, el vapor se retira constantemente. La reacción se termina en 2 a 2-1/4 horas.

80. EJEMPLO 2 - En un autoclave, con agitación, en el que la presión se mantiene a 3,5 kg./cm² y la temperatura entre 220-250° C., se hacen reaccionar 830 partes de ácido tereftálico y 775 partes de glicol etilénico (2,5 mols.). Al proseguir la esterificación, el agua formada tiende a producir un aumento en la presión, por encima de la indicada, y el vapor se retira frecuentemente para impedirlo. Cuando el grado de esterificación es de 70% o más, calculado por el agua teórica formada (2 mols.), la presión se reduce a 1 atmósfera. La esterificación se termina en 45 a 60 minutos.

85. EJEMPLO 3 - En un autoclave con agitación, se hacen reaccionar 830 partes de ácido tereftálico, 1,125 partes de 1:4-butanodiol y 0,04 parte de hidróxido sódico, entre 245 y 250° C., manteniéndose la presión a 3,5 kg./cm²; el agua producida en la reacción, junto con cualquier subproducto, tetrahidrofurano, se extraen periódicamente para mantener la presión indicada. Después de alrededor de

90.

95.

100.

22 6 5 7 78 FEB



1 hora, disminuye el grado de aumento de la presión y, eventualmente, cesa. La presión se reduce en este caso a 1 atmósfera.

105. Para obtener un tiempo de esterificación comparable a 197° C., o sea a la presión atmosférica, empleando los productos de reacción en las proporciones del Ejemplo 1, se comprueba la necesidad de emplear 4,800 partes de glicol etilénico (12 mols.) destilando continuamente el agua formada en la reacción a presión atmosférica.

110. La policondensación de los tereftalatos de glicol etilénico preparados de acuerdo con los ejemplos 1 y 2 y el ejemplo de comparación empleando presión atmosférica, se realizó independientemente de acuerdo con la tabla siguiente, en la que figuran también las propiedades del tereftalato de polietileno formado.

T A B L A

Ejemplo.	Temperatura de policondensación °C.	Presión milímetros de mercurio.	Partes de catalizador.	Color Escala 0-3 Blanco = 0	Punto ablandamiento °C	Unidades Diglicol Mols. %
1	275	0,2	0,166 óxido de antimonio	1,3	257	2
2	275	0,2	id.	1	260	2
Comparativo.	275	0,2	id.	3,0	240	10

En cada uno de los casos se obtiene tereftalato de polietileno de viscosidad intrínseca 0,5 después de 2 horas, susceptible de hilarse en filamentos que permiten el estirado.

130. La viscosidad intrínseca n, se determina en



solución al 1% en ortoclorofenol a 25° C. y sirve como medida del grado de policondensación. Se calcula de acuerdo con la fórmula

$$n = \frac{n_s}{c}$$

135. en la que n_s = viscosidad específica, o sea $\frac{\text{tiempo de paso de la solución}}{\text{tiempo de paso del o-clorofenol}} - 1$ y c = concentración de la solución en gramos por 100 ml.

140. Por la tabla puede verse que los ésteres obtenidos empleando el procedimiento a que este invento se refiere, son superiores a los que se obtienen en condiciones de presión atmosférica. Así, los poliésteres obtenidos de los ésteres preparados de acuerdo con este invento, tienen mejor color, puntos de ablandamiento más elevados y contienen menos unidades de diglicol, o sea acusan que ha

145. ocurrido una degradación menor que en los poliésteres obtenidos de ésteres análogos preparados en condiciones de presión atmosférica.

N O T A

150. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También

155. se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fecha 9 de febrero de 1955, nº 3,828 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la

160. esencia del referido invento y por lo que se solicita

226574

- 7 -



patente de Invención, por 20 años, en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ESTERES"; caracterizándose por lo siguiente:

165. 1º.- Procedimiento para la fabricación de ésteres, caracterizado por esterificarse ácido tereftálico con un glicol de la serie $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, siendo n mayor que 1, sin exceder de 10 y porque la esterificación se realiza en condiciones superatmosféricas, y a una temperatura más elevada que el punto normal de ebullición del glicol empleado.
170. 2º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado por añadirse un álcali al glicol.
175. 3º.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado porque el procedimiento es continuo.
180. 4º.- Procedimiento para la fabricación de ésteres; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 8 de febrero de 1956.

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GÓMEZ ACEVEDO Y MODET
P. P.