

228725 24



PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Casé No. F.11836.

**228725**

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la fabricación de poliesteres, especialmente tereftalato polimetilénico, altamente polimerizados".

=====

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

=====

Este invento se refiere a perfeccionamientos en la fabricación de poliesteres, en especial los tereftalatos de polimetileno altamente polimerizados, y más especialmente el tereftalato de polietileno.

5. Los tereftalatos de polimetileno altamente polimerizados, son poliesteres de cadena lineal que tienen gran valor como materiales susceptibles de producir fibras, películas y artículos moldeados. Pueden obtenerse por una reacción de policondensación, calentando un derivado de ácido tereftálico susceptible de
- 10.



15. experimentar una reacción de condensación consigo mismo, por ejemplo un tereftalato bis(beta-hidroxi-alkílico). El derivado de ácido tereftálico puede prepararse por cualquier método conocido, por ejemplo haciendo reaccionar un glicol con ácido tereftálico, o por una reacción de intercambio de esteres, empleando un glicol y un ester de ácido tereftálico, o haciendo reaccionar un óxido o un carbonato alkilénico, con ácido tereftálico.

20. En un procedimiento corrientemente empleado para preparar tereftalatos de polimetileno altamente polimerizados, la primera etapa es una reacción de intercambio de esteres, entre un glicol y un ester de ácido tereftálico, para formar un tereftalato bis(hidroxi-alkílico). Este compuesto se poli-condensa sometido a presión reducida y a temperatura elevada. De los tereftalatos de polimetileno altamente polimerizados, el que puede obtenerse partiendo del glicol etilénico y del ácido tereftálico, o sea el tereftalato de polietileno, es el mejor conocido comercialmente como material formador de fibras y de películas o aplicable para la fabricación de artículos moldeados.

35. Cuando la primera etapa es un proceso de intercambio de esteres, es también necesario disponer de un catalizador de intercambio de esteres. Debe ponerse cuidado, al seleccionar los catalizadores, ya que el tiempo de reacción no es la sola consideración a tener en cuenta, ya que es también esencial que el producto sea de un buen color. Los catalizadores que se han sugerido son el litargirio, que cataliza la reacción de intercambio de esteres y la de policondensación, y

40.

24 MAY 1955



228725

el acetato de zinc que cataliza la primera.

45. Se ha comprobado que los tintanatos catalizan a la vez la reacción de intercambio de esteres y la de policondensación, y proporcionan resultados superiores a los obtenidos empleando los catalizadores de la técnica anterior.

50. De acuerdo con este invento, se proporciona un procedimiento perfeccionado para la fabricación de tereftalatos de polimetileno, altamente polimerizados, que comprende una etapa de policondensación, caracterizado por usarse un titanato como catalizador en las mezclas de reacción de las que se obtienen los tereftalatos de polimetileno altamente polimerizados.

55. Un procedimiento para la obtención de tereftalatos de polimetileno, altamente polimerizados, de acuerdo con este invento, comprende el hacer reaccionar un glicol y un tereftalato dialkilico, para formar un tereftalato bis(hidroxi-alkilico), empleando un titanato que sea soluble en la mezcla de reacción,  
60. para catalizar la reacción de intercambio de esteres, titanato que se usa también como catalizador en la policondensación subsiguiente del tereftalato bis(hidroxi-alkilico), bien solo o bien en presencia de otro catalizador de policondensación. Más especialmente, este  
65. invento comprende un procedimiento para la preparación de tereftalato de polietileno, partiendo de glicol etilénico y de tereftalato dimetilico, pasando por el tereftalato bis(beta-hidroxi-etilico).

70. Los titanatos pueden usarse con igual resultado como catalizadores cuando los tereftalatos de polimeti-



228725 24 MAY 5

no altamente polimerizados se obtienen haciendo reaccionar directamente glicol con ácido tereftálico.

- Los titanatos cuya utilidad se ha comprobado, comprenden los titanatos de alquilo y arilo, así como los
75. titanatos inorgánicos tales como los de sodio, calcio y zinc. El grupo preferido de titanatos es el formado por los titanatos tetra-alkilicos, especialmente el titanato tetra-metílico. Con objeto de producir tereftalato polietilénico adecuado para la fabricación de fibras, se prefiere
80. añadir de 0,001% a 1,5% del titanato tetra-alkilico, con respecto al peso primitivo de tereftalato dialkilico usado.

Si se prefiere, en lugar de un titanato puede usarse cualquier otro catalizador de intercambio de esteres o de policondensación, tal como acetato de zinc, u óxido

85. de antimonio o una mezcla de estas substancias, aunque empleando un titanato como catalizador de policondensación o de intercambio de esteres.

Este invento se aclara, sin limitarse, por los ejemplos siguientes en los que todas las partes y porcentajes son en peso.

90.

TABLA I

INTERCAMBIO DE ESTERES					
Ejemplo	Catalizador	Tiempo		Temperatura límites °C.	Color fundido Unidades Hazen
		horas	minutos		
1	0,05% titanato de tetrametilo	1	20	189-236	5
2	0,01% titanato de tetrametilo	1	37	196-232	5
3	0,005% titanato de tetrametilo	2	40	198-235	5

228725

24



En cada uno de los Ejemplos 1 a 3 de la Tabla I, se hicieron reaccionar 155 partes de tereftalato de dimetilo con 123 partes de glicol etilénico en el mismo aparato y en las condiciones de temperatura y tiempo indicadas.

95. Por comparación, empleando las mismas cantidades de tereftalato dimetílico y de glicol etilénico, y el mismo aparato, y empleando 0,015% de acetato de zinc como catalizador, después de dos horas y quince minutos de caldeo en una gama de temperaturas de 170 a 218°C. el producto
100. fundido tenía un color de 40 unidades Hazen.

El color resultante de las distintas masas fundidas, muestra la superioridad de los titanatos sobre un catalizador preferido, el acetato de zinc, conocido en la técnica anterior.

T A B L A II.

Ejemplo	Partes de tereftalato de dimetilo	Partes de glicol etilénico.	Catalizador	Intercambio de ésteres			Policondensación			
				Tiempo Horas Min.	Temperatura límite °C	Color fundido Unidades Hazen	Temperatura °C	Tiempo a 1mm. Horas Min.	Viscosidad intrínseca	Punto de reblandecimiento. °C
4	1164	1230	0.015% Acetato de zinc 0.005% Titanato de tetrametilo	2 48	157-213	5	275	- 26	0.65	261
5	1164	1230	0.015% Acetato de zinc 0.005% Titanato de tetrametilo	3 14	153-218	5	275	- 34	0.66	260
6	1164	1230	0.005% Titanato de tetrametilo	4 00	184-217	5	275	- 36	0.65	262
7	1552	1240	0.015% Acetato de zinc 1.43% Titanato de tetrabutilo	3 00	149-207	10-20	275	- 22	0.64	254.4
8	1552	1240	0.015% Acetato de zinc 1.43% Titanato de tetrabutilo	3 40	158-209	10-20	275	- 43	0.65	259.8
9	1164	930	0.015% Acetato de zinc 0.029% Titanato de tetrabutilo	3 56	160-210	10	275	- 20	0.65	258.0

24 28725





105. La Tabla II reúne una serie de ejemplos del empleo de los titanatos como catalizador de intercambio de esteres y, a la vez, de poli-condensación, en la fabricación de tereftalatos polietilénicos, por el procedimiento a que este invento se refiere.
110. Por comparación, empleando 1,164 partes de tereftalato de dimetilo y 930 partes de glicol etilénico, y 0,013% de litargirio, el intercambio de esteres tarda 4 horas en la zona de temperaturas de 158 a 210°C, para dar un producto que fundido tiene un color de 20 a 30 unidades Hazen. La policondensación a una temperatura de 280°C, precisa 2 horas y 30 minutos, para dar un poliester con una viscosidad intrínseca de 0,65 con un punto de reblandecimiento de 260°C. Así, queda demostrada la superioridad de los titanatos en el aumento del
115. grado de la reacción de policondensación, sobre un catalizador, el litargirio, preferido en la técnica anterior.
120. El ejemplo 5 es una reproducción del ejemplo 4, excepto que se añade 0,5% de dióxido de titanio, como "mateador" al principio de la etapa de policondensación, y muestra que el titanio en la forma de su dióxido no
125. tiene efecto catalizador adicional apreciable.

EJEMPLO 10.

130. Se hacen reaccionar 830 partes de ácido tereftálico con 775 partes de glicol etilénico, a 230°C en un autoclave provisto de agitador, manteniendose la presión a 2,45 kg/cm<sup>2</sup>. Al proseguir la esterificación, el agua formada produce un ascenso en la presión, con respecto a la indicada, y esta substancia volátil adicional frecuentemente se deja escapar. La reacción se termina en 2



135. a 2,5 horas aproximadamente. La policondensación del tereftalato de glicol etilénico se lleva a cabo a 275°C y a una presión de 0,3 mm. de mercurio, en presencia de 0,005 parte de titanato tetra-metílico como catalizador, y 0,5 parte de dióxido de titanio como "mateador", para dar tereftalato de polietileno con un punto de reblandecimiento de 259°C y una viscosidad intrínseca de 0,65. El tiempo de polimerización es de 55 minutos.

145. Por comparación, si el ejemplo 10 se repite y se sustituye el titanato de tetra-metilo por 0,02 parte de óxido de antimonio, después de un tiempo de policondensación de 1 hora y 45 minutos, se obtiene tereftalato de polietileno con un punto de reblandecimiento de 259,3°C y una viscosidad intrínseca de 0,65.

150. Esto muestra el descenso del tiempo de reacción obtenido empleando un titanato como catalizador, con respecto a un catalizador preferido de policondensación de la técnica anterior, el óxido de antimonio, cuando el tereftalato polietilénico se prepara haciendo reaccionar directamente el glicol etilénico con el ácido tereftálico.

155. La viscosidad intrínseca de los poliesteres mencionada en esta memoria, se determina en o-clorofenol a 25°C y sirve como medida del grado de policondensación; se calcula de acuerdo con la fórmula:

$$\eta = \eta_s \frac{s}{c}$$

en la que  $\eta_s$  = viscosidad específica =  $\frac{\text{tiempo de paso de la solución}}{\text{tiempo de paso del o-clorofenol}}$  - 1

150. y c = concentración de la solución g/100 ml.

228725



Los ejemplos muestran las ventajas que pueden obtenerse con referencia especial a la fabricación de tereftalato polietilénico, pero debe tenerse presente que este procedimiento es también adecuado para la obtención de otros tereftalatos polimetilénicos altamente polimerizados, tal como el tereftalato politetra-metilénico, y para los copoliesteres en los que el glicol o el ácido tereftálico o un derivado de bajo peso molecular de los mismos se sustituye en parte por otro glicol y/o otro ácido dicarboxílico o un derivado de bajo peso molecular del mismo, por ejemplo los copoliesteres susceptibles de obtenerse haciendo reaccionar entre sí tereftalato dimetilico e isoftalato dimetilico, en presencia de glicol etilénico.

175.

N O T A

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 se hace constar que el invento corresponde a una patente presentada en Inglaterra con fecha 27 de mayo de 1955, nº 15,327, acogiendo se 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 por 20 años en España: "Procedimiento para la fabricación de poliesteres, especialmente tereftalatos polimetilénicos, altamente polimerizados"; caracterizándose por lo siguiente:

190.

1º.- Procedimiento para la fabricación de

228725



195. poliesteres, especialmente tereftalatos polimetilénicos altamente polimerizados, caracterizado por comprender una etapa de policondensación y por usarse un titanato como catalizador en las mezclas de reacción de las que se obtienen los tereftalatos polimetilénicos, altamente polimerizados.

2<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el titanato catalizador es soluble en la mezcla de reacción.

200. 3<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 1<sup>a</sup> y 2<sup>a</sup>, caracterizado porque el titanato es un titanato tetra-alkílico.

205. 4<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 3<sup>a</sup>, caracterizado porque el titanato tetra-alkílico es el titanato tetra-metílico.

210. 5<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque durante la etapa de policondensación, el titanato va acompañado por un catalizador adicional de policondensación.

6<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 5<sup>a</sup>, caracterizado porque el catalizador adicional de policondensación es el óxido de antimonio.

215. 7<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tereftalato polimetilénico altamente polimerizado se obtiene haciendo reaccionar un glicol con ácido tereftálico.

220. 8<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en

24 MAY.



228725

225. cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque el tereftalato polimetilénico altamente polimerizado se obtiene haciendo reaccionar un glicol y un tereftalato dialkílico para formar un tereftalato bis(hidroxi-alkílico) por un proceso de intercambio de esteres, y policondensando luego el tereftalato bis(hidroxi-alkílico).

230. 9ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 8ª, caracterizado por usarse un titanato para catalizar la reacción de intercambio de esteres y, a la vez, la reacción subsiguiente de policondensación .

235. 10ª.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 8ª y 9ª, caracterizado porque además del titanato se usa otro cualquier catalizador de intercambio de esteres.

240. 11ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 10ª, caracterizado por usarse acetato de zinc como catalizador adicional de intercambio de esteres.

12ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 8ª, caracterizado porque el titanato se añade al tereftalato bis(hidroxi-alkílico) antes de policondensar.

245. 13ª.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 8ª y 12ª, caracterizado por usarse acetato de zinc como catalizador de intercambio de esteres, y un titanato como catalizador de policondensación.

250. 14ª.- Procedimiento, según lo especificado en

228725

24 MAY



cualquiera de las reivindicaciones 8ª a 13ª, caracterizado porque el peso del titanato tetra-alkílico añadido es de 0,001% a 1,5% con respecto al peso primitivo de tereftalato dialkílico usado.

255. 15ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tereftalato polimetilénico altamente polimerizado es el tereftalato polietilénico .

260. 16ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 14ª, caracterizado porque el tereftalato polimetilénico altamente polimerizado es el tereftalato politetrametilénico.

265. 17ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 14ª, caracterizado porque el tereftalato polimetilénico altamente polimerizado es un copoliéster susceptible de obtenerse partiendo de uno o más glicoles, ácido tereftálico o un derivado de bajo peso molecular del mismo, y si se desea, otro ácido dicarboxílico o un derivado de bajo peso molecular del mismo.

270. 18ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque además del titanato añadido, se añade también dióxido de titanio como "mateador".

275. 19ª.- Procedimiento para la fabricación de poliésteres, especialmente tereftalato polimetilénico, altamente polimerizados; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24 MAY. 1956

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.  
J. GÓMEZ ACEBO Y MATEO