

337615



P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

a favor de

LA SEDA DE BARCELONA, S.A. - de nacionalidad española -  
domiciliada en Avda. José Antonio Primo de Rivera, 654 -  
BARCELONA -

por:

"Procedimiento para la preparación de tereftalatos de  
polialkileno de alto peso molecular".

=====

M e m o r i a d e s c r i p t i v a

La presente patente se refiere a un procedimiento  
para la preparación de tereftalatos de polialkileno de alto  
peso molecular.

Es conocida la preparación de tereftalatos de poli-  
alkileno por policondensación de un tereftalato de bis (hi-

337615

15 FEB



droxialkilo) a una temperatura de 260 a 310°C. La masa  
fundida del producto de policondensación se evacúa del  
reactor de condensación en forma de una cinta de ancho va-  
riable, que después de enfriada bruscamente en un baño de  
5 refrigeración, se corta en pedazos o gránulos. Los grá-  
nulos se transportan al sitio en donde se efectúa la fabri-  
cación propiamente dicha de los productos modelados, en  
donde se secan, se vuelven a fundir, y, en condición anhi-  
dra, se expulsa el poliéster fundido a través de aberturas,  
10 al objeto de obtener los productos modelados deseados. Al  
pasar por las distintas fases de manipulación, el peso mo-  
lecular del poliéster varía de modo indeseable a consecuen-  
cia de la desintegración térmica. El grado de desintegra-  
ción depende en gran manera de las condiciones de secado,  
15 y solo puede mantenerse constante con gran dificultad. Los  
cambios habidos en el grado de polimerización son más ele-  
vados en los productos de un grado de polimerización muy  
alto.

Algo más favorables son los procedimientos en que el  
20 producto de policondensación se prepara continuamente, sien-  
do transportado en forma fundida hacia los dispositivos de  
extrusión para la formación directa de los productos mode-  
lados desecados. En este método, se suprimen las fases del  
transporte, enfriamiento brusco, secado y refundido. En  
25 cambio, todos los procedimientos conocidos para la prepara-  
ción continua de tereftalatos de polialkileno exigen un con-  
trol exacto del desarrollo de la reacción en cada uno de los  
dispositivos usados en las fases individuales de reacción.  
Pequeñas variaciones del promedio del tiempo de permanencia,  
30 de la temperatura, del vacío y otros parámetros de la reac-



ción, llevan consigo variaciones inadmisibles del promedio.  
del grado de polimerización, influyendo desfavorablemente en  
las propiedades de los productos forjados a partir de la masa  
fundida. Para obtener el promedio uniforme deseado de peso  
5 molecular en los métodos conocidos de policondensación conti-  
nua, el tiempo de permanencia de las partículas individuales  
de poliéster ha de corresponder lo más exactamente posible  
con el promedio de permanencia de la masa en el dispositivo.  
Por lo tanto, ha de procurarse que durante la condensación  
10 no se produzca ninguna mezcla de poliésteres de un grado dis-  
tinto de policondensación. Para lograrlo se usan dispositivos  
muy complicados, p.e. los que tienen la forma de cascada y  
también los dispositivos de policondensación instalados en  
forma múltiple los unos tras los otros, o los dispositivos  
15 de transporte dentro de los de policondensación que producen,  
preferiblemente, una mezcla lo más reducida posible de poliés-  
teres de un grado de policondensación distinto y una renova-  
ción frecuente de la superficie de poliésteres del mismo grado  
de policondensación. A consecuencia de estos métodos, los  
20 dispositivos usados resultan extremadamente complicados y an-  
ti-económicos. Un inconveniente muy grande de los procedi-  
mientos conocidos hasta ahora para la policondensación conti-  
nua es que la parte de los dispositivos que se encuentran al  
principio, en la dirección de la corriente de producción, es-  
25 tán llenos de tereftalato de polialkilo de bajo peso molecu-  
lar que contiene aún grandes cantidades de tereftalato de bis  
(hidroxialkilo). La elevada volatilidad del tereftalato de  
bis (hidroxialkilo) produce fácilmente dificultades en las  
condiciones de presión y temperaturas necesarias para la poli-  
30 condensación, obstruyendo partes de la instalación y tuberías



337615

si no se procura evitarlo mediante medidas caras.

Ahora se ha encontrado que puede prepararse económicamente tereftalatos de polialkileno de alto peso molecular, apropiados para la fabricación de fibras, hilos y películas, por policondensación de tereftalatos de polialkileno de bajo peso molecular a una temperatura de 260 a 310°C, si se añaden una corriente continua de tereftalato de polialkileno con una viscosidad de disolución específica  $\eta$  espec. de 0,2-0,85 a un tereftalato de polialkileno fundido de mayor peso molecular mantenido bajo vacío y con fuerte agitación, mezclándolos directa y completamente, y expulsando la mezcla continuamente a través de aberturas, después de un tiempo medio de permanencia de 10 min. a 15 horas en el reactor.

Por tereftalatos de polialkileno se entienden poliésteres que contienen como componente ácido, ácido tereftálico o ácido tereftálico más ácido isoftálico, ácido 4,4'-difenildicarbónico, ácido hexahidrotereftálico, ácido adipínico, ácido sebácico, ácidos naftalendicarbónicos, ácido 2,5-dimetiltereftálico, ácido sulfoisoftálico o bis-p-carboxifenoxietano, y como componente alcohólico, dioles con 2 a 10 átomos de carbono, p.e. dioles alifáticos, tales como etilenglicol butanodiol y propilenglicol y, además, dioles aromáticos, tal como el p-xililenglicol y dioles cicloalifáticos tales como el ciclobutandiol y el 1,4-dimetilolciclohexano. Preferiblemente se preparan poliésteres que contienen como componente ácido más del 75% de ácido tereftálico.

Los tereftalatos de polialkilenglicol utilizados como producto de partida contienen p.e. catalizadores en

337615

15 F



concentraciones de 0,001-0, 1%. La viscosidad específica de disolución  $\eta$  espec. de los productos de partida de bajo peso molecular es de 0,20-0,85, preferiblemente de 0,40-0,85, los tereftalatos de polialkileno de alto peso molecular poseen una viscosidad específica de disolución  $\eta$  espec. de 0,40-2, siendo la diferencia de las viscosidades de los tereftalatos de polialkileno de bajo y de alto peso molecular, de al menos 0,2.

Tal como ya se ha dicho, hasta ahora se ha evitado siempre en procedimientos continuos que se mezclen productos de partida de bajo peso molecular con los productos finales de la policondensación. En cambio, según el procedimiento de la presente patente se mezclan homogéneamente los tereftalatos de polialkileno de alto y de bajo pesos moleculares. Si se mezclan los productos inmediata y completamente en el lugar donde la corriente continua del tereftalato de polialkileno de bajo peso molecular entra en contacto con el tereftalato de polialkileno de alto peso molecular fundido, se logra muy rápidamente el promedio de equilibrio estadístico de los pesos moleculares. La mezcla se mantiene fundida bajo vacío para eliminar rápidamente el glicol que se libera en la reacción. Para que la reacción tenga lugar uniformemente en toda la masa de la mezcla es necesario que todas las partes de la masa vayan llegando a la superficie y queden expuestas a la acción del vacío, de modo que las vías de difusión de los gases y vapores sean pequeñas. El grado de policondensación obtenido para el tereftalato de polialkileno separado continuamente de la mezcla, depende del grado de policondensación del tereftalato de polialkileno usado, del promedio de tiempo de permanencia de la masa

15 FEB.



337615

fundida en el reactor en las condiciones exigidas por el procedimiento de la presente patente, del vacío efectuado y de la velocidad de renovación de superficie en el reactor, siendo la viscosidad específica de disolución  $\eta$  espec. = 0,40 - 2,0.

Dispositivos adecuados son los reactores provistos de agitadores, con los cuales se logra una renovación frecuente de la superficie y una buena mezcla de la masa fundida.

Con el procedimiento de la presente patente se obtienen de modo sencillo tereftalatos de polialkileno con un promedio muy constante del grado de polimerización.

A continuación se dan unos ejemplos ilustrativos pero no limitativos, del procedimiento de la presente patente.

Ejemplo 1.- Se introdujo en un reactor de condensación según el dibujo adjunto, una corriente continua de tereftalato de polialkileno fundido de una viscosidad específica de disolución de 0,320, medida en una solución al 1% del producto de policondensación en una mezcla de 60 partes de fenol y 40 partes de tetracloroetano, a una temperatura de 25°C, en un viscosímetro Ubbelohde. El reactor tiene una longitud de 100 cm. y un diámetro de 10 cm. y va provisto de un tornillo sinfín doble de agitación. El sinfín exterior hueco (1) empuja la masa fundida hacia abajo. Aproximadamente a 20 cm por encima del extremo inferior, la masa fundida pasa por los orificios (2) hacia el interior del sinfín hueco, siendo transportado hacia arriba mediante el sinfín interno (3). En la parte superior de este sinfín (3) la masa fundida sale del interior del sinfín hueco (1) a través de las aberturas (4). Por tanto, la masa

15 FEB



337615

fundida recircula constantemente. La parte inferior (5) del sinfín hueco (1) funciona como bomba de presión hacia una bomba de engranajes u otro órgano de descarga situado en el fondo del reactor, debido a lo cual se descarga constantemente la masa fundida que después, de modo en sí conocido, puede transformarse en hilos. Puede variarse el número de revoluciones del agitador; los límites de revoluciones, inferior y superior, quedan fijados respectivamente por una mezcla defectuosa y por recalentamiento de la masa fundida. Para un caudal de 17 g/min. una temperatura de reacción de 275°C, un vacío de 1 mm. de mercurio y un número de 50 revoluciones minuto del agitador, la viscosidad específica de disolución de los hilos obtenidos fué de 0,630.

Ejemplo 2.- En el reactor descrito en el ejemplo 1, se introdujo continuamente tereftalato de polietileno de una viscosidad específica de disolución  $\eta$  espec. de 0,56. El nº de revoluciones del agitador era de 71 por minuto, la temperatura de la masa fundida era de 277°C y el vacío de 0,4 mm de mercurio. Para un caudal de 40 g/min., la viscosidad específica de disolución de los hilos obtenidos fué de 0,84.

Ejemplo 3.- Se utilizó un tereftalato de polietileno de una  $\eta$  espec. de 0,84 a una temperatura de 280°C, un vacío de 0,1 mm de mercurio, un número de revoluciones del agitador de 27 por minuto y un promedio de permanencia de 4 horas. La viscosidad específica de disolución de la masa fundida de poliéster fué de 1,87 en el lugar de evacuación.

N O T A

=====



15 FEB. 1967

337615

1.- Procedimiento para la preparación de tereftalatos de polialkilenos de alto peso molecular por policondensación de tereftalatos de polialkilenos de bajo peso molecular a una temperatura de 260-310°C, apropiados para ser elaborados en fibras, hilos o películas, caracterizado en que se conduce una corriente continua de tereftalato de polialkileno fundido de una viscosidad específica de disolución  $\eta$  espec. de 0,2-085, hacia una masa fundida de un tereftalato de polialkileno de alto peso molecular, agitando fuertemente de modo que tenga lugar inmediata y completamente la mezcla de ambas masas fundidas.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la mezcla obtenida después de permanecer en el espacio de reacción un promedio de tiempo de 10 a 15 minutos se somete a extrusión a través de orificios, al objeto de obtener artículos modelados.

3.- Procedimiento para la preparación de tereftalatos de polialkileno de alto peso molecular.

Esta memoria consta de ocho páginas escritas por una sola cara.

BARCELONA,

15 FEB. 1967

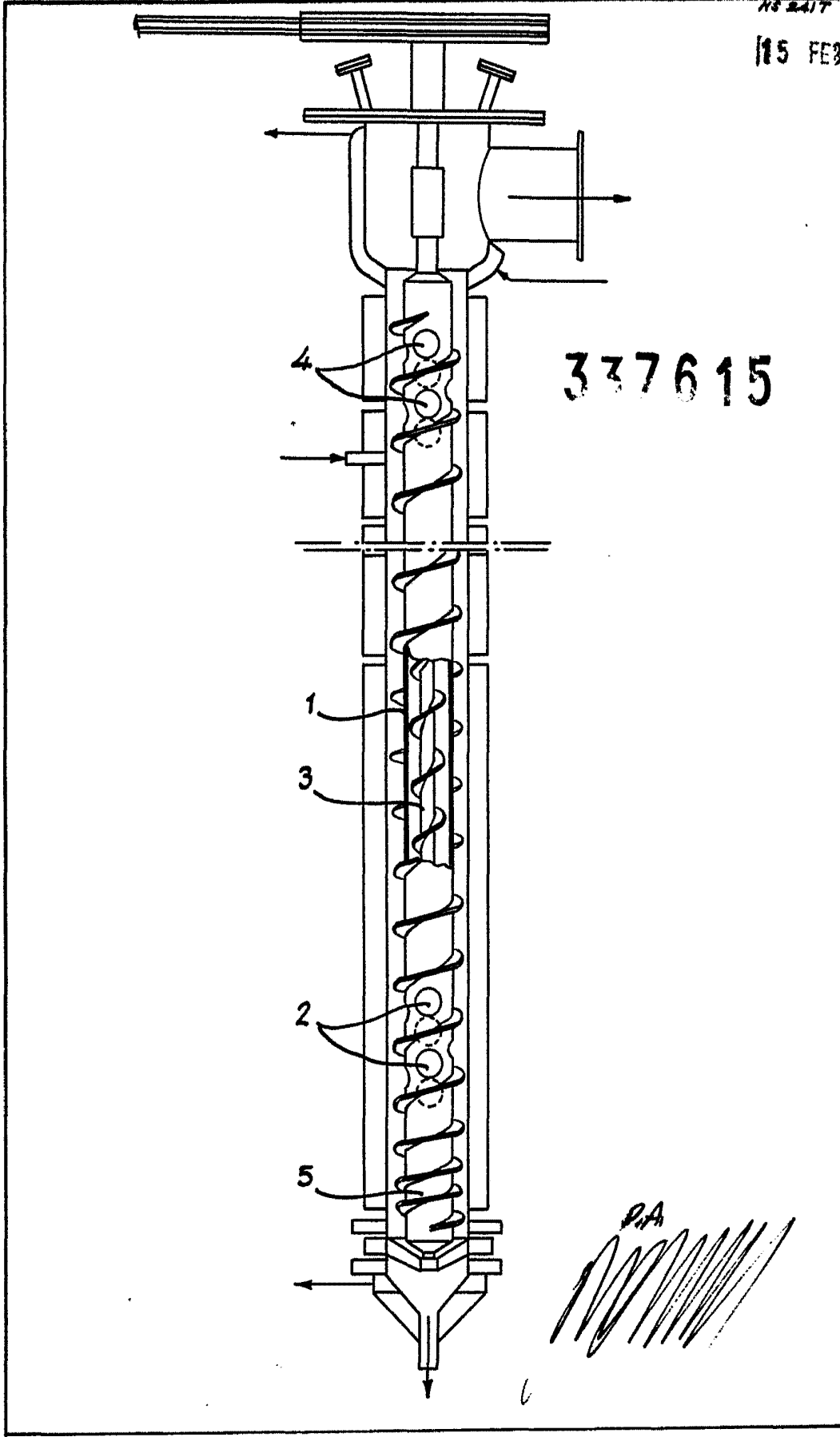
P. K.



LA SEDA DE BARCELONA, S. A. 337615 HOJA UNICA



NO 2417  
15 FEB 1957



337615

*PA*  
*[Handwritten scribbles]*