

P.- 36.165

U.S. Serial Nº 578.139

Memoria descriptiva



344848

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de EASTMAN KODAK COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 343 State Street, Rochester, Nueva York,
Estados Unidos de América,

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA MANUFACTURA DE POLIMEROS"
(Clase Internacional CO8g).

POOR
QUALITY

3 44848



1964 3 6 1 6 5

U.S. No. 578,139

344848

Esta invención se relaciona en general con la preparación de polímeros y, en particular, con un método para tratar polímeros de modo que se puedan moler fácilmente. Específicamente, la invención se relaciona con la preparación de superpoliésteres lineales de glicoles y ácidos dibásicos, poliésteres que tienen un peso molecular de por lo menos alrededor de 15.000 y en una escala ascendente hasta 100.000 o más y que tienen una viscosidad intrínseca sobre alrededor de 0,50.

La preparación de poliésteres por esterificación o cambio de éster y condensación, es bien conocida. Por ejemplo, en el caso de tereftalato de polietileno, es costumbre reaccionar tereftalato de dimetilo con etilenglicol en la presencia de un catalizador apropiado para formar un polímero de bajo peso molecular, a veces llamado "monómero", y el producto secundario metanol. Después que el metanol es casi completamente eliminado se aumenta la temperatura de la reacción y el "monómero" se calienta a baja presión para obtener un prepolímero de peso molecular intermedio y para remover el etilenglicol restante. Entonces se continúa la reacción hasta obtener un poliéster del peso molecular deseado. El peso molecular del producto puede ser lo suficiente alto para que el poliéster se pueda usar para formar películas y fibras. Este sistema, sea por tanda o continuo, es conocido como un procedimiento de derretimiento-polimerización. De acuerdo con este procedimiento, la polimerización se puede continuar hasta obtener un poliéster con la viscosidad del derretimiento o peso molecular del polímero deseados, o el



344848

procedimiento de derretimiento se puede suspender en algún punto intermedio para obtener un prepolímero como se describe más arriba, es decir, un polímero con un peso molecular de poco más o menos 2.000 a alrededor de 10.000 y con una viscosidad intrínseca, para tereftalato de polietileno de, por ejemplo, cerca de 0,1 a alrededor de 0,50. Este material se puede almacenar y después polimerizar mediante el rederrretimiento y continuación del procedimiento de derretimiento, o más ventajosamente, se puede moler y someterse a una polimerización de fase sólida a una temperatura bastante más baja que la de su punto de fusión, bien sea con una corriente de gas (o líquido) a presión atmosférica o a presión reducida mediante procedimientos por tanda o continuos.

En la polimerización de fase sólida (es decir, el procedimiento de polimerización de polvo), la viscosidad intrínseca del prepolímero es un factor importante que rige el tiempo necesario para polimerizar el polvo a un peso molecular práctico y útil. Por ejemplo, prepolímero de tereftalato de polietileno, catalizado con un catalizador de cinc-antimonio, puede ser polimerizado para obtener una viscosidad intrínseca práctica de 0,70 o 0,71. El tiempo de la reacción depende mayormente de la viscosidad intrínseca inicial del prepolímero, siendo los otros factores iguales:

344848



<u>Viscosidad Intrínseca del prepolímero</u>	<u>Horas de reacción para dar un producto de V.I. de 0,70</u>
0,30	10
0,34	5
0,38	3
0,42	2
0,50	1

10 Por lo tanto, es claro que sería posible obtener tiempos muy reducidos de reacción de la fase sólida si se pudiera encontrar un modo de moler rápidamente el prepolímero de alta viscosidad intrínseca.

Desgraciadamente, la molienda del prepolímero resulta más difícil a medida que la viscosidad intrínseca se acerca a la del polímero final. Generalmente, para tereftalato de polietileno una viscosidad intrínseca de poco más o menos 0,40 se considera óptima para el procedimiento de polimerización de polvo. Cuando el valor de la viscosidad intrínseca es más alto, las propiedades de resistencia física del poliéster se acercan a las del producto y, por consiguiente, la velocidad de la molienda disminuye. Además, cuando la V.I. aumenta, se observa más calor de la operación de moler y se notan mayor color y contenido de carboxilo en el prepolímero. A mayor temperatura en el molinillo, mayor resistencia al impacto del poliéster, lo que también reduce la velocidad de la molienda. Además, es necesario emplear cedazos de menor tamaño a medida que aumenta la V.I. para hacer la distribución del mismo tamaño de partícula.

344848



Estos factores reducen la velocidad de la molienda a un valor impracticable.

Por lo tanto, el objeto principal de esta invención es proveer un método para tratar un polímero derretido para aumentar la calidad friable del derretimiento cuando se solidifica, es decir, para aumentar la adaptabilidad del mismo a la pulverización.

Otro objeto de esta invención es proveer un método nuevo para aumentar la facilidad de moler un prepolímero poliestérico solidificado.

10 Otro objeto de esta invención es proveer un prepolímero poliestérico que se pueda moler fácilmente y que tenga una viscosidad intrínseca alta hasta 0,50.

Aún otro objeto de esta invención es proveer un método nuevo para preparar superpoliésteres en los cuales se pueda lograr una viscosidad intrínseca final conveniente en un tiempo más corto de lo que ha sido posible hasta ahora.

20 Los objetos arriba mencionados, y otros objetos que notarán los expertos en la técnica, son logrados por el método de esta invención el cual, brevemente, consiste en incluir un gas inerte en un derretimiento del polímero como, por ejemplo, un derretimiento de prepolímero poliestérico, y después solidificar el derretimiento para atrapar una cantidad relativamente grande de gas en el material polimérico sólido resultante, en forma de muchas burbujas discretas de gas.



344848

10 Como es evidente a un experto en la técnica, la aplicabilidad del procedimiento de esta invención no está restringida a ninguna clase específica de polímeros. Generalmente, el método de esta invención es aplicable a cualquier polímero que incluya un paso de molienda durante la elaboración. Por ejemplo, las clases de polímeros que están dentro del alcance de esta invención incluyen, entre otros, los polímeros preparados por condensación o polimerización de volumen, polimerización de solución, polimerización de suspensión y polimerización de adición de emulsión. Por ejemplo, los polímeros apropiados incluyen poliésteres, fenoles, poliolefinas, polímeros de vinilo y monómeros de vinilideno, poliacrílicos, poliepóxidos, poliuretanos, polivinilacetales, poliéteres y similares. Los materiales poliméricos específicos ilustrativos de las clases mencionadas arriba incluyen el tereftalato de polietileno, resinas de fenolformaldehído, polietileno, polibuteno, poliestireno, cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, metacrilato de polimetilo y similares.

20 Como se indicó más arriba, si bien esta invención tiene amplia aplicabilidad, se ha dirigido especialmente a la preparación de poliésteres y, específicamente, a prepolímeros poliéstéricos que se pueden polimerizar después en la fase sólida.

Los prepolímeros poliéstéricos que son tratados preferiblemente de acuerdo con esta invención poseen una viscosidad intrínseca de poco más o menos 0,1 a alrededor de 0,50 y son preparados mediante una reacción de intercambio de éster comprendiendo por lo menos un

1 OCT 1957



344848

glicol con por lo menos un diéster de un ácido dibásico incluyendo por lo menos 50 por ciento/gramomol. de un ácido que tiene dos radicales carboxílicos adheridos a un núcleo carbocíclico que tiene de 4 a 6 átomos de carbono por anillo.

Los ácidos dibásicos ilustrativos que se pueden emplear incluyen el ácido tereftálico, ácido trans-hexahidrotereftálico, ácido p,p'-sulfonildibenzoico, ácido 4,4'-difénico, ácido 4,4'-benzoferonadicarboxílico, 1,2-di(p-carboxifenilo)etano, 1,2-di(p-carboxiferoxi)etano, éter de 4,4'-dicarboxidifenilo, etc. También pueden estar presentes anillos fundidos como en el ácido 2,7-, 1,4- o 1,5-naftalenodicarboxílico. Preferiblemente, los ácidos son aquellos que contienen un núcleo trans-ciclohexano o un núcleo aromático conteniendo uno o dos anillos de benceno de los cuales por lo menos uno tiene la insaturación bencenoide usual. Desde luego, pueden estar presentes anillos fundidos o adheridos. Todos los compuestos nombrados en este párrafo caen dentro del alcance de este grupo preferido.

Otros ácidos orgánicos dicarboxílicos bifuncionales que se prestan para la formación de poliésteres lineales y que se pueden emplear de acuerdo con esta invención, como se ha descrito más arriba, incluyen por ejemplo, el ácido oxálico, ácido carbónico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido adípico α,α -dietílico, ácido dimetilmalónico, éter dicarboxilodietílico, ácido isoftálico, ácido ortoftálico, ácido hexhydro-ortoftálico, etc. El ácido carbónico es un equivalente obvio incluido entre estos otros ácidos.



344848

Además de las mezclas de ácidos orgánicos dicarboxílicos, también es posible modificar los poliésteres definidos en esta invención mediante el empleo de ácidos hidroxil, como el ácido hidroxipiválico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxicaprílico, ácido p-hidroxibenzoico, etc.

Los glicoles que pueden ser condensados con los diésteres derivados de los ácidos mencionados más arriba incluyen, por ejemplo, el etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol y similares.

10 Los catalizadores que se pueden emplear en la preparación de poliésteres, como se ha descrito más arriba, incluyen los compuestos orgánicos e inorgánicos de metales como el titanio, manganeso, antimonio, cinc, estaño, plomo, calcio, cobalto, litio, combinaciones de los mismos, etc., que hasta ahora han sido utilizados por los expertos en la técnica. Por ejemplo, la técnica anterior divulga un gran número de tales catalizadores, algunos de los cuales están descritos en patentes norteamericanas como la 2.465.319, 2.720.502, 2.727.881 y otras. Los catalizadores específicos hasta ahora conocidos y que se pueden emplear incluyen el titanato de tetraisopropilo,

20 dióxido de titanio, acetato de cinc, acetato acetilo de cinc, óxido de plomo, óxido de calcio, óxido de litio, triacetato de antimonio, trióxido de antimonio, óxidos de manganeso y similares. Generalmente, son preferidos los acetatos, cloruros, nitratos, sulfatos, óxidos y alcóxidos de uno o más de los metales cinc, manganeso, estaño, plomo, titanio, antimonio, cobalto y litio. Por



344848

ejemplo, el sistema catalizador de acetato de cinc y titanato de tetraisopropilo se presta bien para lograr la actividad conveniente de reacción. Generalmente, el catalizador se emplea en una concentración de poco más o menos 0,002 por ciento a poco más o menos 0,2 por ciento por peso de los reaccionantes que se están condensando. También es posible emplear por cientos más altos o más bajos. Por lo general, es posible emplear ventajosamente cerca de 0,001 por ciento a alrededor de 0,05 por ciento de catalizador.

10 Las condiciones de la reacción son las que normalmente se usan en la preparación de superpoliésteres. Por ejemplo, la temperatura de la reacción puede variar de poco más o menos 125-350°C. desde la reacción del intercambio inicial de éster a la fase sólida final de polimerización de polvo. Las personas que poseen una habilidad común y corriente en esta técnica comprenderán fácilmente los aspectos detallados del procedimiento de poliesterificación, ya que la preparación de poliésteres, como el tereftalato de polietileno, hace varios años que se ha comprendido, y en este respecto, las publicaciones hechas y la técnica patentada son bastante abundantes.

20 El "gas inerte" que se puede utilizar en la práctica satisfactoria de la presente invención, puede ser cualquiera de los gases que ordinariamente no son reactivos con el polímero bajo condiciones de elaboración comunes y corrientes de derretimiento de polímero (es decir, a temperaturas hasta cerca de 350°C. y más altas). Esto incluye los materiales no reactivos que son gaseosos bajo



344848

condiciones ambientales (1 atmósfera, y 25°C.), como el nitrógeno, dióxido de carbono, helio, argón, ciertos hidrocarburos, y ciertos hidrocarburos halogenados (que tienen puntos de ebullición más bajos que la temperatura de solidificación o punto de fusión del derretimiento polimérico), así como materiales no reactivos (como ciertos de los hidrocarburos halogenados, hidrocarburos, per se, y similares) que necesariamente no son gaseosos bajo condiciones ambientales, pero que se ponen gaseosos a temperaturas elevadas y/o presiones reducidas. Si se desea, también se pueden emplear mezclas de "gases inertes".

10

Es posible emplear varios modos de incluir el gas inerte en el prepolímero. Por ejemplo, el gas inerte puede ser introducido mediante una acción de vórtice en el impulsor del reactor. La introducción del gas inerte en el impulsor puede hacerse por medio de un tubo con una punta abierta, un anillo perforado rociador, un burbujador de acero poroso inmanchable o mediante un tubo eductor acoplado al eje del impulsor que aspire el gas hacia una región de baja presión en la parte posterior de la punta del impulsor. Entonces, mientras las burbujas de gas son retenidas atrapadas y dispersadas por todo el prepolímero derretido, el derretimiento se deja enfriar. Así, pues, el producto sólido resultante tiene generalmente una apariencia lechosa y opaca, y contiene una dispersión de "agujerillos", bastante uniforme y clara, por lo general de forma esférica, la mayoría de los cuales contienen aún el "gas inerte". Si bien, el "gas inerte" (o mezcla de "gases inertes")

20



344848

que se escoja para usarse en los procedimientos presentes estará casi invariablemente en un estado gaseoso al mezclarse con el polímero derretido, esto no es necesario para la práctica satisfactoria de esta invención. Por ejemplo, un material (como un hidrocarburo de relativamente alta ebullición o hidrocarburo halogenado) se puede mezclar en el polímero derretido en una autoclave, bajo varias presiones atmosféricas. Entonces, al dejar escapar la presión, es posible lograr simultáneamente el enfriamiento (de la masa de polímero) y "gasificación" (del material inerte de más alta ebullición) con el resultado neto conveniente de que el "derretimiento" se solidifica y atrapa el material "gasificado" en suficiente volumen y por un tiempo suficiente para impartir el grado necesario de friabilidad al material solidificado.

Si bien, quizás el elemento más importante, en cuanto se refiere a la práctica satisfactoria de la presente invención, es que las burbujas de "gas inerte" estén presentes prácticamente en todas partes del prepolímero solidificado, otro factor importante que debe observarse para lograr resultados óptimos, es usar suficiente "gas inerte" para que el polímero derretido (y polímero solidificado, opaco y lleno de burbujas) ocupe por lo menos como 15 por ciento más volumen que la misma cantidad de material derretido (o enfriado) ocuparía cuando no contiene las burbujas de "gas inerte". Sin embargo, aún es más preferible usar suficiente "gas inerte" para "hinchar" el derretimiento polimérico por lo menos 150 por ciento de su volumen normal (sin gas).



344848

El procedimiento de poliesterificación de la presente invención, como se ha mencionado más arriba, es parecido a otros métodos similares de la técnica con la excepción principal de que el prepolímero derretido es agitado en una atmósfera de gas inerte antes de la solidificación y molienda. Por ejemplo, en una forma ilustrativa de esta invención, se ha provisto un procedimiento para preparar un superpoliéster lineal de por lo menos un glicol y por lo menos un ácido dibásico comprendiendo por lo menos 50 por ciento/gramomol. de un ácido que tiene dos radicales de carboxilo adheridos

10 a un núcleo carbocíclico que tiene de 4 a 6 átomos de carbono por anillo, y dicho superpoliéster tiene un número promedio de peso molecular de 15.000 a cerca de 100.000, una viscosidad inherente, en una mezcla de 60 por ciento de fenol y 40 por ciento de tetracloroetano, de por lo menos 0,50 derritiéndose a la temperatura cerca de 180° a unos 350°C., comprendiendo tres fases como sigue:

(1) Calentar de poco más o menos 1,05 a cerca de 2,5 proporciones por gramomol. o más del glicol con una proporción por gramomol. del ácido dibásico en una forma escogida del grupo que consiste

20 en ácido libre, un éster de alquilo más bajo (1 a 6 carbonos), anhídrido y cloruro ácido, a presiones subatmosféricas bajo condiciones en las cuales primeramente se elimina casi toda el agua, cloruro de hidrógeno y alcohol correspondientes a dichas formas de dicho ácido dibásico, y después de eso, se elimina casi todo el exceso de dicho glicol por lo cual se obtiene un prepolímero poliésterico intermedio que tiene una viscosidad intrínseca de poco más

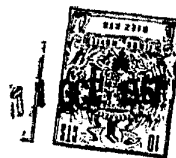


344848

o menos 0,1 a cerca de 0,50, traer la vasija de reacción a presión atmosférica o mayor con un gas inerte, y agitar el prepolímero derretido contenido en la vasija de la reacción a fin de airear el mismo con el gas inerte y atrapar burbujas de gas dentro del derretimiento, y solidificar el derretimiento dejándolo enfriar (por ejemplo, por vaciado);

(2) Moler dicho prepolímero para formar partículas sólidas que pasan casi completamente por un cedazo de malla 20 y menos de 25 por ciento pasan por un cedazo de malla 200; y

10 (3) En una zona de polimerizar cerrada en la cual por lo menos 5 por ciento del volumen es ocupado por dichas partículas, calentar de 5° a 80°C. menos del punto de fusión de dicho prepolímero y entre 175° y 300°C. en la presencia de un gas inerte, a cerca de la presión atmosférica, que fluye por dicha zona a razón de poco más o menos 0,01 a cerca de 100 ml. de gas inerte por minuto por gramo de dichas partículas, siendo cualesquiera de dichas partículas, más de 5 mm. partiendo de la superficie, agitadas a contacto con dicho gas inerte, por lo cual se obtiene un superpoliéster
20 prácticamente incoloro que tiene una viscosidad intrínseca de por lo menos 0,5 y generalmente de por lo menos como 0,7, siendo dicha viscosidad intrínseca de por lo menos 0,1 de unidad mayor que para dicho prepolímero y generalmente 0,15 o más de unidad mayor. La Fase 1, como se ha mencionado más arriba, se puede llevar a cabo como una sola operación, o se puede dividir en dos operaciones. En el último caso, a veces es ventajoso realizar el intercambio



344848

10 inicial de éster entre los componentes del glicol y del ácido dibésico en un reactor de tanda o en un tubo vertical equipado con placas. Desde luego, es posible emplear otros aparatos. El reactor o tubo vertical lleva ventajosamente un aparato de reflujo que devuelve a la zona de reacción cualquier parte del glicol que de otro modo se perdería durante el paso del intercambio de éster. El alcohol más bajo es eliminado de la zona del intercambio de éster. Entonces, el segundo paso de esta primera fase se puede hacer ventajosamente calentando el producto del intercambio de éster en un reactor de tanda u otro reactor apropiado para así remover una proporción substancial del glicol en exceso del necesario para formar un poliéster. Normalmente, este paso se hace ventajosamente bajo presión reducida lo que facilita la remoción del glicol, después de lo cual se vuelve a levantar presión en el reactor, como se describió más arriba, con gas inerte.

20 La segunda fase del procedimiento descrito, comprendiendo la trituración del prepolímero, se puede llevar a cabo de cualquier modo conveniente siempre que las partículas producidas sean del tamaño requerido. De acuerdo con un método, el prepolímero se puede vaciar como una lámina del producto de la fase 1 y se deja enfriar lentamente por lo cual se puede romper en pedazos pequeños. Entonces, estos pedazos se pueden moler en cualquier máquina de moler disponible comúnmente para sacar partículas de los tamaños apropiados. Generalmente, el prepolímero tendrá una viscosidad intrínseca de no menos de como 0,1 y preferiblemente como de 0,15 a cerca de 0,50.



344848

La formación de polvo se lleva a cabo en una zona de polimerizar cerrada donde las partículas ocupan por lo menos 5 por ciento del volumen. Esta zona puede ser un tubo horizontal, un cilindro vertical o cualquier otra recámara en la cual el gas inerte se pueda mover convenientemente a través de la superficie de las partículas.

10 No se ha determinado ninguna escala de velocidades del flujo del gas inerte sobre la superficie o a través de las partículas de prepolímero en la operación de formar polvo ya que la efectividad del flujo de gas depende en grado sumo de la geometría de la zona de polimerizar. Sin embargo, al parecer una escala de poco más o menos 0,001 a cerca de 100 ml., y preferiblemente como de 0,05 a cerca de 5 ml. de gas inerte por minuto por gramo de partículas sólidas, cubre casi toda la variación de la velocidad del flujo que parece comúnmente practicable. Una velocidad excesivamente alta del flujo sería evidentemente un gasto inútil porque se necesitaría emplear más calor a fin de mantener las condiciones de la formación de polvo en la escala de temperaturas polimerizadoras.

20 Las partículas en la zona de polimerizar se pueden calentar ventajosamente a unos 40° a 80°C. menos que la temperatura del punto de fusión del prepolímero. La temperatura de polimerización más efectiva depende de la naturaleza del poliéster y del tipo de catalizador empleado. Generalmente, la temperatura de polimerización es de poco más o menos 200-260°C. aunque es posible emplear temperaturas más altas y más bajas, como de 180-350°C.

344848



De acuerdo con un método de preparar un superpoliéster según esta invención, se muele finamente un prepolímero que ha sido tratado con gas inerte, como ya se ha descrito, para formar partículas sólidas de un tamaño de malla promedio entre 40 a 70, las cuales se calientan en un tubo de vidrio o metal horizontal a la temperatura de polimerización mientras se pasa una corriente de nitrógeno seco a través del tubo y sobre el lecho de partículas de poliéster hasta que se obtiene el aumento deseado en el peso molecular del poliéster. El grado y rapidez del aumento del peso molecular del prepolímero dependen principalmente de la viscosidad intrínseca inicial del prepolímero, pero también depende en parte del tamaño de la partícula, la temperatura de polimerización, la velocidad del flujo del gas inerte a través y sobre el lecho de prepolímero, el espesor del lecho de prepolímero, y del diámetro del tubo de la reacción.

Ventajosamente, el tamaño de la partícula del prepolímero es de malla entre 20 y 200 (preferiblemente un tamaño promedio de malla entre 80 y cerca de 100) aunque es posible emplear partículas mayores y menores dentro de los límites mencionados más arriba.

Las partículas de tamaño mayor requieren cantidades excesivas de gas fluidificador, tienden a descolorarse y reducen la rapidez de la formación de peso molecular. El paso de una proporción muy alta (como 25 por ciento o más) de partículas por una malla de 200 es inconveniente porque estas partículas pueden ser captadas y transportadas por el gas en movimiento.



344848

Un modo de llevar a cabo la formación de polvo es hacer la polimerización en un aparato que mantiene las partículas sólidas en una condición fluidificada. Este aparato es bien conocido en las industrias del cemento y manejo de carbón en polvo así como en otras partes. Por ejemplo, se puede emplear un mezclador fluidificado cilíndrico y vertical para suspender y agitar las partículas con gas inerte caliente mientras las paredes del mezclador se mantienen a una temperatura adecuada para calentar las partículas para efectuar la polimerización. A esta clase de mezclador se le puede añadir prepolímero continuamente y las partículas formadas se pueden remover como convenga.

Otro aparato consiste en usar un tubo de reacción algo inclinado que puede tener una sección transversal corrugada y el cual se pueda girar alrededor de su eje longitudinal. Las partículas de prepolímero se pueden echar por la punta más alta del tubo y el gas inerte se hace pasar por el tubo, preferiblemente por el extremo opuesto. El tubo se puede diseñar de modo que las partículas de prepolímero se queden dentro del tubo durante un período de tiempo deseado mientras el tubo se hace girar moviendo las partículas hacia abajo según sea el grado de inclinación del tubo. Con el empleo de un aparato de tubo rotativo, las partículas de polímero acumulado poseen una viscosidad intrínseca prácticamente uniforme y se pueden emplear para productos en los cuales es conveniente una escala corta de pesos moleculares, como para base de película fotográfica o fibras.

344848



La temperatura de la polimerización durante la formación de polvo no debe ser tan alta que cause la aglomeración infrangible de las partículas durante la polimerización de la fase sólida. La temperatura máxima que se puede emplear será determinada por las condiciones precisas empleadas. Por evitación de la aglomeración infrangible se entiende que el material no debe fundirse completamente, sino que debe permanecer en tal forma que sea bastante frangible y que se pueda romper fácilmente después que se ha completado la polimerización. Como ya se ha señalado, la agitación se puede hacer por medio del gas inerte (que se puede calentar) al pasar a través de las partículas del polímero sólido como en el caso de la fluidificación. La agitación también se puede efectuar revolviendo las partículas en una zona de polimerizar encerrada o de cualquier otro modo como cuando se emplea el tubo rotativo descrito más arriba. La agitación es especialmente importante cuando la profundidad del lecho del polímero es de 5 mm. o más. Es posible emplear un lecho estático cuando la profundidad de polímero es menos de 5 mm. y preferiblemente no más de unos 3 mm. Desde luego, podrían usarse lechos estáticos con profundidades mayores de 5 mm. con algún efecto adverso sobre los resultados obtenidos.

Cuando se emplea un lecho estático de prepolímero en un tubo bastante horizontal, el espesor del lecho puede ser de poco más o menos un por ciento a 25 por ciento del diámetro del tubo de reacción. Este lecho puede ser establecido dentro de los tubos de reacción de tamaños mayores colocándolo sobre una superficie soporte



prácticamente horizontal y plano a través de la mitad inferior del tubo. Este lecho entonces constituiría por lo menos 5 por ciento del volúmen de la zona de polimerizar sobre la superficie soporte. En tal caso, el volúmen máximo del lecho en la zona, sería limitado por los problemas prácticos asociados con el flujo de gas inerte sobre el lecho.

En los casos en que la zona de polimerizar comprende aparatos para fluidificar las partículas, es posible que el material fluidificado ocupe una proporción bastante grande de la zona total de polimerizar. Teóricamente, podría ocupar casi toda la zona. Lo mismo podría ocurrir cuando se usan otros aparatos para agitar las partículas de prepolímero y pasar el gas inerte a través de la masa agitada. En estos casos, mucho del volúmen de la zona de polimerización se llena con el gas usado para fluidificar las partículas y este gas ocupa los intersticios entre las partículas.

Los siguientes ejemplos ilustrarán más claramente el procedimiento de la presente invención, aunque se hace constar que los ejemplos no se ofrecen como una limitación del alcance de la invención.

Ejemplo 1

En una instalación piloto fueron reaccionados 54 kgs. de tereftalato de dimetilo, 29,7 kgs. de etilenglicol, 65 ppm de cinc como dihidrato de acetato de cinc, y 230 ppm de antimonio como trióxido de antimonio, durante 3,5 horas a presión atmosférica para completar esencialmente la reacción del cambio de éster. El "monómero" de - rretido se filtró y se dejó fluir al reactor del prepolíme



ro. Después de remover el exceso de etilenglicol a presión atmosférica y de elevar la temperatura del contenido a 255°C., la presión fué reducida gradualmente durante la siguiente hora a menos de 1 mm. Hg. (mercurio). La temperatura del contenido se elevó a 261°C. y la polimerización continuó por otros 100 minutos. La presión de la vasija entonces volvió a atmosférica con gas de nitrógeno y el contenido se agitó durante 15 minutos más para "airear" el prepolímero. El prepolímero derretido se dejó fluir a una tolva y sobre una correa de acero inmanchable en movimiento que funcionaba bajo condiciones controladas, para dar una pastilla frágil de espesor bastante uniforme conteniendo burbujas de nitrógeno dispersadas con bastante uniformidad en toda la pastilla frágil que se molió en 13 minutos.

Análisis:

Peso	52,7 kgs.
Viscosidad intrínseca	0,48
Punto de fusión	257°C.

Ejemplo 2

La reacción del prepolímero derretido fué continuada del modo descrito en el Ejemplo 1, hasta que la viscosidad intrínseca del polímero llegó a más de 0,45. La presión de la vasija de la reacción entonces se trajo a atmosférica con nitrógeno. El contenido fué agitado hasta que el prepolímero derretido contenía muchas burbujas atrapadas. El derretido entonces se vació, solidificó y molió del modo normal. El tiempo que tomó la molienda fué de 13 minutos comparado con 20 minutos normalmente requeridos para prepolímero con una viscosidad intrínseca de



0,38.

Este prepolimero se polimerizó con una instalación piloto a una viscosidad intrínseca de 0,71 en dos horas comparado con cuatro horas para un prepolimero de 0,39 a polimerizarse a 0,71.

5

Ejemplo 3

En un reactor al vacío piloto, se calentaron a 251°C., 52,7 kgs. de prepolimero preparado como en el Ejemplo 1 en la ausencia de aire, usando una temperatura en la camisa de 232°C. Cuando la temperatura del polvo llegó a 215°C., la temperatura de la camisa se redujo a 215°C. y la presión en la vasija se redujo a menos de 1 mm. Hg. (mercurio). La presión promedio para esta tanda fué de 190 micrones. Después de dos horas la presión se aumentó con nitrógeno a atmosférica.

10

15

Análisis:

Peso	53 kgs.
Viscosidad intrínseca	0,71
Punto de fusión	258°C.

20

Por lo tanto, como se ha mostrado en los ejemplos anteriores, se ha encontrado, de acuerdo con esta invención, que la aeración de un polímero derretido, con gas inerte, hace más friable el polímero, permitiendo su molienda más fácilmente. Como resultado, ahora es posible moler a velocidades prácticas, los prepolímeros de viscosidad intrínseca mucho más alta. La reducción resultante en el ciclo de la reacción para la polimerización de polvo hace este descubrimiento especialmente valioso para la fabricación de poliésteres, como el tereftalato de polietileno, mediante la polimerización de polvo, por flujo de

25

30



7 OCT 1967

gas o líquido a presión atmosférica, o usando técnicas de
facio, pero es igualmente aplicable, como se ha descrito
más arriba, a cualquier polímero que se va a moler duran
te la elaboración. Mediante el método de esta invención,
5 los resultados de la aeración de polímero son mejor ca-
lidad así como un aumento de la capacidad de todo equipo.
Esta "gasificación" deja como resultado mayor fragilidad
y operaciones más rápidas de vaciar, romper y moler. Ade-
más, reduce el tiempo en que el prepolímero tiene que
10 mantenerse a la temperatura de vaciar y también reduce
la degradación del prepolímero y mejora la reactividad
del prepolímero para polimerización de fase sólida. Tam-
bién, como el tiempo de la reacción de fase sólida es
corto, la degradación durante la reacción de fase sólida
15 es reducida.

Si bien la invención se ha descrito con lujo
de detalle con referencia a ciertas formas específicas
de la misma, se hace constar que es posible hacerle va-
riaciones y modificaciones sin departir del espíritu y
20 alcance de la invención como se ha descrito en la espe-
cificación y definido en las reivindicaciones adjuntas.

La presente solicitud que corresponde a la
presentada en Estados Unidos de América, con fecha 9 de
Septiembre de 1.966, bajo el Nº 578.139 se acoge a los
25 beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre
Propiedad Industrial.

344848

4.10.1967

-21-

N O T A



5 Los puntos de invención propia y nueva que se
presentan para que sean objeto de la presente solicitud
de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son
los siguientes:

10 1.- Un procedimiento para la manufactura de po-
límeros del tipo en el cual la reacción de polimerización
se realiza primero en una fase líquida obtenida por fusión
y luego, después de un endurecimiento y separación, en
una fase sólida, caracterizado porque se incorpora un gas
inerte al líquido obtenido por fusión antes del endureci-
miento.

15 2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-
dicación 1, caracterizado porque la reacción de polimeri-
zación es la policondensación de tereftalato de etileno.

20 3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-
dicación 1, caracterizado porque la viscosidad intrínseca
de la fase líquida obtenida por fusión antes del endureci-
miento se encuentra entre 0,1 y 0,5.

25 4.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindi-
cación 1, caracterizado porque el volumen total del gas
incorporado es, al menos, el 50% del volumen de un peso
igual de la mezcla pura.

30 5.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-
dicación 1, caracterizado porque el gas inerte es dióxido
de carbono, nitrógeno, helio, argón, un hidrocarburo o un
hidrocarburo halogenado que tiene un punto de ebullición
por debajo de la temperatura de endurecimiento del líquido

4.10.1967



obtenido por fusión.

6.- Un procedimiento para la manufactura de polímeros.

5 Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

La presente memoria consta de veintitres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

1 OCT 1967

Alberto de Euzkura
Por Patente

344848

MCC.
4.10.1967