

346403

P.- 36.528

File 3300

346403

**Memoria descriptiva**



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de F.M.C. CORPORATION

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 1.105 Coleman Avenue, San José, California,  
Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA RESINA  
DE TEREFTALATO DE POLIETILENO FORMADORA DE FILAMENTOS"

(Clase Internacional C08g)



Esta invención se refiere a un método mejorado para preparar una resina de tereftalato de polietileno formadora de filamentos por medio del empleo de catalizadores de transesterificación.

5           La manufactura de resina de poliéster formadora de filamentos a partir de tereftalato de dialcohol y glicol es bien conocida en la técnica. Generalmente, en la preparación de tales poliésteres, se combina primero un tereftalato de dialcohol y glicol y se someten a una -  
10           reacción de intercambio de ester ó transesterificación en presencia de un catalizador de transesterificación a temperatura elevada y a presión atmosférica. El producto resultante o prepolímero se somete entonces a policondensación a temperaturas más altas y bajo una presión reducida en presencia de un catalizador de policondensación  
15           para formar la resina de poliéster formadora de filamentos, descada.

          Han sido sugeridos muchos catalizadores hasta ahora para usar en la presente operación de transesterifi-  
20           cación. Sin embargo, muchos de los catalizadores conocidos no son capaces de producir polímeros de poliéster, lineales, que tengan un peso molecular suficientemente alto y un contenido de carboxilo bajo dentro de un período de reacción relativamente corto. Una resina de tereftalato  
25           de polietileno apropiada para la hilatura en estado de fusión en filamentos debe tener un valor de carboxilo de aproximadamente ó por debajo de 50 equivalentes por un millón de gramos (equivalente/ $10^6$  gra ó mili equivalente/kg),



una velocidad intrínseca de no menos de aproximadamente 0,60 (como se determina en una disolución de 60% de fenol y 40% de tetracloroetano, peso/peso, a 30°C), y un punto de fusión birrefringente de, al menos, aproximadamente 258°C hasta aproximadamente 260°C.

Desde un punto de vista comercial, es esencial que la resina de poliéster se produzca en el tiempo más corto posible y que se obtenga el grado deseado de polimerización. Una forma de evaluar la eficacia de un catalizador de transesterificación es midiendo "la mitad del tiempo" del catalizador. "La mitad del tiempo" se define como el tiempo requerido para que se separe de la mezcla de reacción, por destilación, la primera mitad de la cantidad teórica de alcohol metílico que se producirá durante la reacción de transesterificación. Es deseable que "la mitad del tiempo" sea tan corta como sea posible; sin embargo, es esencial que el catalizador de transesterificación actúe para originar la transformación de un prepolímero de poliéster apropiado para policondensación, en un poliéster altamente polímero.

Un objeto de esta invención es preparar una resina de tereftalato de polietileno apropiada para extrusión en estado fundido en filamentos tratables, no degradados, por un procedimiento de transesterificación y policondensación, en el cual se acelera el intercambio de éster entre el etileno glicol y el tereftalato de dimetiló.

La presente invención se refiere a un método de preparar tereftalato del polietileno formador de filamentos, en el cual se transesterifica tereftalato de di-

**346403**



25

5 metilo y etileno glicol y el producto transesterificado resultante se somete a policondensación en presencia de un catalizador de condensación, que se caracteriza por realizar dicha reacción de transesterificación en presencia de una cantidad catalítica de amida de litio.

10 Generalmente, se usan concentraciones del catalizador de transesterificación presente en la gama de desde aproximadamente 0,01% hasta aproximadamente 0,20%, basado en el peso de tereftalato de dimetilo en la mezcla de reacción de etileno glicol-tereftalato de dimetilo. Generalmente, se ha descubierto que desde aproximadamente 0,02% hasta aproximadamente 0,1% de amida de litio, basado en el peso de tereftalato de dimetilo en la mezcla de reacción, se prefiere para producir las resinas de poliéster lineales del presente método. Pueden usarse también unas concentraciones más altas ó más bajas del presente catalizador. Sin embargo, cuando se usan concentraciones inferiores a la anterior, su efecto catalítico se reduce generalmente, mientras que si se usan concentraciones mayores que ésta, no se obtiene ninguna mejora del método presente o del producto deseado.

15 En general, la preparación de poliésteres formadores de filamentos de la presente invención por medio de la reacción de intercambio de éster se realiza con una relación molar de etileno glicol a tereftalato de dimetilo de desde aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 15:1, pero preferiblemente desde aproximadamente 1,2:1 hasta aproximadamente 2,6:1. La reacción de intercambio de éster se realiza generalmente a presión atmosférica en una atmósfera inerte, tal como de nitrógeno, inicialmente



a una gama de temperaturas de desde aproximadamente 125°C hasta aproximadamente 250°C, pero preferiblemente entre aproximadamente 150°C y 200°C, en presencia de un catalizador de intercambio de éster. Durante esta primera etapa, se produce alcohol metílico y se extrae continuamente por destilación. Después de un periodo de reacción de aproximadamente 1 hora, la temperatura de la mezcla de reacción se eleva desde 200°C hasta 300°C, durante aproximadamente 3 a 5 horas, con objeto de completar la reacción y destilar el exceso de glicol que ha sido producido y dar lugar a la policondensación. El producto principal de la reacción de intercambio de éster está formado principalmente por bis(2-hidroxietil) tereftalato. La segunda etapa u operación de policondensación del presente método se consigue generalmente bajo una presión reducida dentro de la gama de desde aproximadamente 225°C hasta aproximadamente 325°C durante unas 3 a 5 horas.

La operación policondensación del presente método se consigue generalmente por medio de la adición de un catalizador apropiado, por ejemplo, trióxido de antimonio y similares. El catalizador de policondensación puede añadirse a la mezcla de la reacción presente antes de iniciar la reacción de intercambio de éster entre el etileno glicol y el tereftalato de dimetilo o después de que se forme su producto. Los catalizadores de policondensación se emplean generalmente en cantidades que varían desde aproximadamente 0,005 hasta aproximadamente 0,5%, basado en el peso total de los productos de reacción.

El siguiente ejemplo de una realización prefe-



rida de la presente invención servirá además para ilustrar la presente invención. Todas las partes son en peso, a menos que se indique de otro modo.

5

EJEMPLO

Se cargó una mezcla que comprendía 600 gramos de tereftalato de dimetilo, 396 mls de etileno glicol y 0,24 gramos de amida de litio ( $\text{LiNH}_2$ ) en un recipiente de reacción equipado de una entrada de nitrógeno, un brazo de destilación, unos medios calefactores y unos medios agitadores. Se agitó la mezcla de reacción y se calentó a la presión atmosférica hasta aproximadamente  $197^\circ\text{C}$ , durante un período de aproximadamente 30 minutos bajo una envolvente de nitrógeno, por lo cual se destiló el subproducto de alcohol metílico. Se mantuvo la mezcla de reacción a  $197^\circ\text{C}$  durante unas 2 horas. Luego, la temperatura de la mezcla de reacción se dejó elevar con objeto de destilar cualquier subproducto restante constituido por alcohol metílico y etileno glicol en exceso, y forma el producto de prepolímero de poliéster deseado. Después de aproximadamente 30 minutos, la temperatura se había elevado hasta  $230^\circ\text{C}$ , en cuyo momento el prepolímero formado se enfrió bajo una atmósfera de nitrógeno.

25

El prepolímero producido tenía un contenido de carboxilo de 1,0 (mili equivalente/Kg). "La mitad del tiempo" del catalizador de transesterificación de amida de litio era 14 minutos.

30

Se combinaron 50 gramos del prepolímero anterior con 0,02 gramos de trióxido de antimonio en un re-



5 cipiente de reacción equipado con una entrada de nitrógeno, una fuente de vacío, un brazo de destilación y, unos medios de agitación y, unos medios calefactores. La presión dentro del recipiente de reacción se redujo hasta aproximadamente 0,1 mm de mercurio a 285°C bajo una envolvente de nitrógeno y la mezcla de reacción se mantuvo bajo estas condiciones durante aproximadamente 3 horas bajo agitación, para originar la policondensación del prepolímero y la formación de la resina de poliéster.

10 El producto de poliéster resultante tenía una viscosidad intrínseca de 0,82 (determinada en una disolución de tetracloroetano al 40% y fenol al 60%, peso/peso, a 30°C), un punto de fusión de aproximadamente 263°C y un valor de contenido de carboxilo de 12,7.

15 Los resultados del ejemplo anterior indican que la presencia de amida de litio durante la operación de transesterificación del presente método, en general, facilita la preparación del prepolímero poliéster y a su vez el producto de poliéster resultante. Por medio del uso del catalizador de transesterificación presente, la reacción de transesterificación que es apropiado para condensarse en un poliéster altamente polímero. El producto de poliéster del presente método posee un alto peso molecular, como se indica por su viscosidad intrínseca, un alto punto de fusión deseable y un bajo contenido de carboxilo.

20 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, con fecha 23 de Noviembre de 1.966, bajo el núm. 596.452, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial

30 **346403**



REIVINDICACIONES

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 preparación de una resina de tereftalato de polietileno formadora de filamentos, en el cual se transesterifican tereftalato de dimetilo y etileno glicol y el producto de transesterificación resultante se policondensa en presencia de un catalizador de condensación, caracterizado porque la reacción de transesterificación se realiza en presencia de una cantidad catalítica de amida de litio.

15 2.- El procedimiento de la reivindicación 1, caracterizado porque la amida de litio está presente en una cantidad de desde aproximadamente 0,01% hasta aproximadamente 0,20% basado en el peso de tereftalato de dimetilo en la mezcla de reacción.

20 3º.- Un procedimiento para la preparación de una resina de tereftalato de polietileno formadora de filamentos.

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

25 La presente Memoria consta de nueve hojas escri-

346403

tas a máquina por una sola cara.

25



25 OCT. 1964

Madrid,

P.A.

*Alberto de Eizaburu*  
Alberto de Eizaburu  
Per Foma

346403