

354056

PATENTE DE INVENCION

SC. 3133.



Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE POLI(TEREFTALATO
DE ETILENO)".

Solicitante: RHONE-POULENC S.A., entidad francesa,
residente en : 22, Avenue Montaigne,
PARIS-8e, Francia.

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de poliésteres del ácido tereftálico. Más particularmente se refiere a los poliésteres obtenidos por acción directa del ácido tereftálico sobre el etilenglicol.

5.



- En la actualidad es bien conocido obtener el poli(tereftalato de etileno) por esterificación directa del ácido tereftálico. El método más corrientemente empleado consiste en hacer reaccionar en un
5. primer tiempo el ácido tereftálico y el etilenglicol, a fin de formar el tereftalato de bis(β hidroxietilo), así como los bajos polímeros, y después en realizar en un segundo tiempo la policondensación con eliminación de etilenglicol. Este procedimiento por esterificación directa plantea, sin embargo, el inconveniente de favorecer la formación de dietilenglicol que reacciona como un diol durante las reacciones de esterificación y de policondensación. Ahora bien, los enlaces éter así introducidos en las cadenas del polímero disminuyen notablemente su estabilidad y disminuyen igualmente su punto de reblandecimiento.
- 10.
- 15.

- Esta reacción parásita, tiene lugar en su mayor parte durante el primer tiempo del procedimiento, es decir, durante la fase de esterificación.
20. Diversos métodos que tienen por objeto paliar este inconveniente, ya han sido propuestos. Estos métodos preconizan generalmente conducir la reacción de esterificación en presencia de sustancias inhibidoras de la formación de los enlaces éter. En este orden de ideas, puede citarse el uso de óxidos, alcoholatos alcalinos o alcalino-térreos, hidruros y sales orgánicas de los metales entre las que se pueden citar el acetato de calcio (patente francesa nº 1.297.516).
- 25.

- Desgraciadamente, estos productos son insolubles en el polímero acabado, e incluso empleados en
- 30.



muy poca cantidad, disminuyen la transparencia de las películas obtenidas.

5. Igualmente, se ha propuesto utilizar inhibidores orgánicos solubles en el poli(tereftalato de etileno) como las aminas terciarias volátiles (patente francesa nº 1.239.223 y patente belga nº 686.548) o ciertos compuestos de amonio cuaternario (patente inglesa nº 1.023,707).

10. Ahora se ha hallado que se puede obtener el poli(tereftalato de etileno) prácticamente incoloro y que contiene muy poco dietilenglicol, por esterificación directa del ácido tereftálico, si se añaden pequeñas cantidades de trietanolamina durante la fase de esterificación.

15. La cantidad de trietanolamina empleada, se sitúa generalmente entre 0,001 % y 1 %, con preferencia entre 0,001 % y 0,1 %, en peso con respecto al ácido tereftálico cargado.

20. Según la invención, la trietanolamina se añade a la mezcla reaccional preferentemente al comienzo de la fase de esterificación. Esta última operación se realiza de una forma conocida a una temperatura comprendida entre 220 y 300°C, preferentemente entre 230 y 270°C, bajo una presión superior o igual a la tensión de vapor del etilenglicol a la temperatura considerada y en presencia de una cantidad de reactivos tal, que

25. la relación molecular $\frac{\text{etilenglicol}}{\text{ácido tereftálico}}$ esté comprendida entre 1,05 y 2, con preferencia entre 1,1 y 1,7.

30. Este estado del procedimiento se lleva hasta la obten-



ción de un grado de conversión situado entre 70 % y 90 %; el agua producida durante la reacción se elimina a medida de su formación. La operación puede, además, realizarse en presencia de catalizadores tales como las sales de cobalto, por ejemplo.

5.

La fase de policondensación se conduce igualmente según un proceso clásico. La temperatura se sitúa entre 270 y 300°C, pero se opera entonces a una presión en general inferior a 1 mm. de mercurio,

10.

a fin de eliminar al máximo el etilenglicol formado por la reacción. Durante esta etapa, se utilizan habitualmente catalizadores; entre éstos el trióxido de antimonio Sb_2O_3 , que se revela de un empleo particularmente ventajoso, puede adicionarse a la mezcla, después del comienzo de la fase de esterificación.

15.

Igualmente, puede hacerse uso de estabilizantes del polímero formado, tales como el ácido fosforoso, los fosfitos o los fosfatos de arilo, que son en general incorporados al comienzo de la policondensación.

20.

Es posible operar según procedimientos continuos o discontinuos.

El ejemplo siguiente, dado a título puramente ilustrativo, muestra cómo la invención puede llevarse a la práctica.

25.

En este ejemplo, las determinaciones colorimétricas se realizan sobre los polímeros en estado sólido o con ayuda de un fotocolorímetro ZEISS "ELREPHO". Los resultados se expresan de acuerdo con el sistema de representación tricromático XYZ de la comisión internacional de la iluminación Measurement of colour -

30.



WRIGHT - Edit. HILGER & WATTS - 3ª edición p. 96 a 127 (1964)7. Se determina de esta forma el grado de blanco, la luminosidad y la longitud de onda dominante. Se calcula igualmente el grado de amarillo defi-

5. nido por la fórmula $\frac{R_x - R_z}{R_y}$ en la que R_x , R_y y R_z

representan los coeficientes de reflexión difusa medidos por el aparato.

EJEMPLO -

10. En un autoclave de 7,5 litros provisto de un agitador rascador y de una columna de rectificar, se introducen:

- ácido tereftálico	2.490 g (15 moles)
- etilenglicol	1.395 g (22,5 moles)

15. - trióxido de antimonio 0,58 g

así como diferentes cantidades de trietanolamina que figuran en el cuadro siguiente. La mezcla agitada es llevada rápidamente a 245°C manteniendo una presión de 4 bares con nitrógeno. Estas condiciones son con-

20. servadas durante 75 minutos, destilando a la vez en continuo el agua formada por la reacción, y después se descomprime hasta la presión atmosférica. La operación de descompresión que dura 30 minutos se realiza manteniendo la temperatura del medio reaccional a

25. 245°C. Se deja durante 15 minutos a 245°C bajo presión atmosférica y después se añaden 29,2 cm³ de etilenglicol que contiene 0,58 g de ácido fosforoso en solución. La presión disminuye entonces en 40 minutos a 0,2 - 0,3 mm. de mercurio, elevándose simultáneamente

30. la temperatura de 245 a 285°C.



12 JUN 1968

5. Estas nuevas condiciones de presión y temperatura se mantienen durante 90 minutos, período durante el cual el etilenglicol formado es eliminado por destilación. El polímero es a continuación extrusionado en el agua y granulado.

El cuadro siguiente indica los resultados obtenidos con 0,03 % y 0,012 % en peso de trietanolamina, con respecto al ácido tereftálico.

10. En este cuadro, la proporción en dietilenglicol que entra en la constitución del polímero se expresa en peso con respecto al polímero.

Cantidad de trietanolamina	Proporción en dietilenglicol	Punto de reblandecimiento	Grado de blanco	Luminosidad	Longitud de onda dominante	Grado de amarillo
0,03%	1,37 %	259,2°C	88,3 %	48,1%	575 m μ	0,21
0,012%	1,66 %	259,6°C	92,3 %	60,6%	574 m μ	0,124

25. Si se reproduce el método operatorio descrito anteriormente sin añadir trietanolamina, se obtiene un poli(tereftalato de etileno) de punto de reblandecimiento 250°C y que contiene en peso 4 % de dietilenglicol.

- N O T A -

30. 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 solicitud de patente presentada en Francia, con fecha 12 de junio de 1967, bajo el número PV. 110.007, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de Invención, por 20 años en España : "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)"; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª.- Procedimiento de preparación de poli (tereftalato de etileno), por esterificación del ácido tereftálico mediante el etilenglicol y policondensación de los ésteres obtenidos, caracterizado porque la esterificación se efectúa en presencia de 0,001 % a 1 % en peso de trietanolamina con respecto al ácido tereftálico.

15. 2ª.- Procedimiento de preparación de poli (tereftalato de etileno); tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de siete hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, **12 JUN 1968**
RHONE-POULENC S.A.,

J. GOMEZ A. DE Y. RODRIGUEZ
P. p. Firmado / A. BRAVO