



356852

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

a favor de

LA SEDA DE BARCELONA, S. A. - de nacionalidad española - con domicilio en Avda. José Antonio Primo de Rivera nº 654, BARCELONA,

por :

"Procedimiento mejorado para preparar poliésteres lineales de condensación".

-----:oOo:-----

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 mejorado para la preparación de poliésteres de condensa-



ción lineales de alta viscosidad, a partir de tereftalatos de glicol parcialmente polimerizados y, más particularmente, a la polimerización en fase sólida de poli(tereftalato de etileno) en lecho fluidificado.

5 Para la preparación de hilo técnico a partir de poli(tereftalato de etileno) se desea un polímero de alto peso molecular y una viscosidad intrínseca de 0,8 o más alta, ya que el alto peso molecular del polímero conduce a hilos de tenacidad más alta. No se puede preparar
10 fácilmente, aunque es posible, un polímero semejante de alta viscosidad, por polimerización por fusión, ya que es difícil manipular masas muy viscosas y, además, los intentos de aumentar la temperatura a fin de disminuir la viscosidad dan lugar a una rotura del polímero.

15 La polimerización en fase sólida, en la que un prepolímero de bajo peso molecular se polimeriza más aún a temperaturas por debajo del punto de fusión, es apropiada para la preparación de polímeros de alta viscosidad intrínseca, sin que se rompa el polímero.

20 Para obtener velocidades razonables de polimerización es necesario efectuar el calentamiento de una manera uniforme, y separar rápidamente los productos de condensación. Esto puede tener lugar mediante una polimerización en fase sólida en un lecho fluidificado, en
25 el que el material se polimeriza en forma de partículas, que son lo suficientemente finas para poderse mantener en agitación en una corriente gaseosa y poderse manipular como un fluido. Se han encontrado serias dificultades al intentar aplicar la polimerización en lecho flui-



dificado para la preparación de poli(tereftalato de etileno) en escala técnica.

Un poliéster con viscosidad intrínseca menor de 0,8 se prepara normalmente por polimerización por fusión de los componentes monómeros e inmediata separación rápida del poliéster fundido, por ejemplo vertiéndolo sobre una superficie enfriada con agua. Esto da un producto amorfo. El poli(tereftalato de etileno) amorfo es muy duro y difícil de molturar en partículas con los dispositivos usuales. Tiene también un punto de fusión bajo, por ejemplo 120 °C para un poliéster con viscosidad intrínseca 0,4, lo que conduce a una aglomeración de las partículas ya sea durante la molturación o en un lecho fluidificado.

Se puede obtener un producto muy cristalino, enfriando lentamente el poliéster fundido, vertiéndolo p.e. en forma de una placa gruesa, que a continuación se deja enfriar lentamente. Este poliéster cristalino puede reducirse sin dificultades, a partículas de tamaño apropiado en una instalación usual de molturación. Además, el punto de fusión cristalina se eleva a aproximadamente 256 °C y se pueden aplicar temperaturas de polimerización de hasta 235 °C, sin que tenga lugar una aglomeración de partículas. No obstante, se ve que la velocidad de polimerización es extraordinariamente pequeña, y que no se puede alcanzar una viscosidad intrínseca de 0,8 incluso después de muchas horas de calentar a temperaturas por debajo de 235 °C.

Con el procedimiento mejorado de la presente pa-



tente se puede preparar apropiadamente un poli(tereftalato de etileno) con una viscosidad intrínseca inusitadamente alta.

5 Tambien con el procedimiento de esta patente se puede polimerizar en fase sólida a gran velocidad, sin que tenga lugar una aglomeración de las partículas o una rotura del polímero. Otras ventajas del procedimiento se aclararán mediante la descripción que sigue, y el esquema adjunto.

10 Según el procedimiento de esta patente, se puede preparar primero poli(tereftalato de etileno) con una viscosidad intrínseca de 0,20 a 0,65, por polimerización de los componentes monómeros en la forma usual hasta una fusión amorfa. Esta se separa rápidamente para formar un
15 prepolímero sólido casi amorfo, que se reduce a trozos. Los trozos de prepolímero se calientan a 150-200 °C hasta que el poliéster esté parcialmente cristalizado. El poliéster se calienta de preferencia a aproximadamente 160 °C. durante 10 min. por lo menos o hasta que el poli(tereftalato de etileno) tenga una densidad entre 1,39 y
20 1,40. A continuación el poliéster parcialmente cristalizado se reduce a partículas que se pasan por un tamiz de anchura de malla 0,84 mm. con lo que quedan menos del 10 % de partículas finas que pasan por un tamiz de anchura de
25 malla 0,074 mm.. Las partículas se pasan, preferentemente, por un tamiz de anchura de malla 0,42 mm. y despues por un tamiz de anchura de malla 0,15 mm. A continuación se polimeriza el poliéster hasta una viscosidad intrínseca de 0,8, calentando las partículas en un lecho fluidi-



ficado a 200-235 °C.

Esta polimerización se lleva a cabo en la fase sólida de preferencia a 215 - 225 °C.

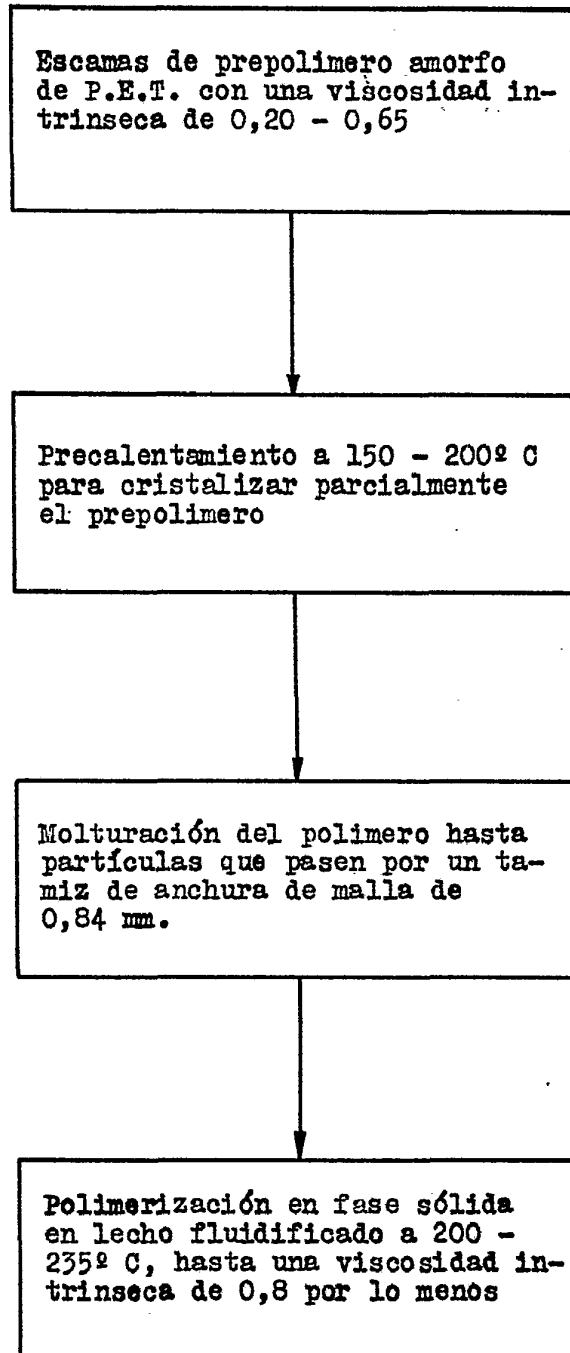
5 En el Gráfico 1 (página 6) se muestra un esquema aclaratorio de la marcha del procedimiento.

El procedimiento del ejemplo primero se puede realizar llevando trozos de prepolímero amorfo a un dispositivo de precalentamiento normal, donde se calientan los trozos hasta una temperatura de 150 - 200 °C para cristali-
10 lizar parcialmente el prepolímero. Después de cristalizar se pueden molturar los trozos en el dispositivo normal hasta el tamaño de partícula deseado, y se llevan a un aparato de polimerización con lecho fluidificado.

15 El prepolímero de poli(tereftalato de etileno) empleado en el procedimiento de esta patente puede prepararse de cualquier forma conocida. La polimerización se lleva a cabo para preparar un prepolímero con una viscosidad intrínseca entre 0,20 y 0,65 de preferencia aprox. 0,40. El prepolímero se rompe en trozos que pasen por abertu-
20 ras de tamiz de 3,2 mm. Los trozos se molturan a partículas después de calentadas para lograr una cristalización parcial. Los prepolímeros con una viscosidad intrínseca inferior a aprox. 0,20 dan lugar a la formación de una cantidad excesiva de finas partículas y por ello un 50 %
25 o más pasarán a través de un tamiz standard con una anchura de malla de 0,047 mm. cuando se muevan las partículas a continuación en el dispositivo usual de molturación. Por encima de una viscosidad intrínseca de aproximadamente 0,65 el prepolímero es difícil de molturar y sobre to-



GRAFICO 1





do, se necesitan tiempos de calentamiento más largos para obtener una cristalinidad conveniente para evitar que las partículas se fundan unas a otras durante la polimerización. La viscosidad intrínseca más apropiada es aproximadamente de 0,40, lo que da un compromiso entre el valor previo por el cual se puede preparar el prepolímero cristalino en un tiempo razonable, y el poder moler el material obtenido con facilidad hasta el tamaño de partícula deseado con menos de 10 % de partículas finas como residuo. El poli(tereftalato de etileno) amorfo con una viscosidad intrínseca de 0,4 tiene un punto de fusión de 120 °C. Como las polimerizaciones en fase sólida deben realizarse a temperaturas de unos 200 °C como mínimo para alcanzar velocidades de polimerización convenientes y como que a esas temperaturas el prepolímero amorfo funde antes de que pueda cristalizarse, es evidente el inconveniente de un prepolímero amorfo. Los cristales de poli(tereftalato de etileno) con un punto de fusión de unos 265 °C y prepolímeros con un porcentaje relativamente alto de cristalinidad son muy apropiados. La cristalinidad que se desarrolla en un prepolímero amorfo por calentamiento durante 10 minutos por lo menos a una temperatura de unos 160 °C, es suficiente para posibilitar la polimerización en fase sólida a temperaturas de hasta 235 °C sin que con ello el polímero se haga pegajoso o de otra forma tenga una influencia perjudicial sobre la eficacia del procedimiento. Además, la cristalinidad desarrollada a 160 °C es tal que se puede molturar fácilmente. Con relación a la molturación no hay diferencia sustancial entre muestras



que se han calentado a 150 °C y las que se han calentado a temperaturas de 200 °C o más.

Se puede aplicar el procedimiento de la presente patente del modo más eficaz mediante una operación de polimerización continua en la fase sólida y con aplicación de un lecho fluidificado. La temperatura de precalentamiento está comprendida entre 150 y 200 °C. Es preferible una temperatura de 160 °C ya que con ella se obtienen resultados óptimos. Una temperatura de precalentamiento de unos 160 °C da la velocidad de polimerización máxima, y el prepolímero molturado puede ser polimerizado en lecho fluidificado a temperaturas de hasta unos 235 °C sin volverse demasiado pegajoso y sin influir por tanto desfavorablemente en la fluidificación del lecho. Se pueden aplicar temperaturas de precalentamiento de únicamente 150 °C, pero esto tiene algún inconveniente en la fluidificación del lecho ya que las temperaturas tolerables son algo más bajas. Pueden utilizarse temperaturas de precalentamiento de hasta 200 °C para la preparación de un polímero con viscosidad intrínseca 0,8 en cuyo punto el aumento del tiempo de polimerización para las temperaturas más altas se hace extraordinariamente grande. Evidentemente, disminuir las temperaturas de precalentamiento por encima de 160 °C disminuye la movilidad de los extremos de las cadenas de polímero, la velocidad de difusión del glicol y por lo tanto la velocidad de polimerización. Para las viscosidades intrínsecas que son de desear para hilo técnico, p.e. por encima de 0,8 es preferible especialmente una temperatura de precalentamiento



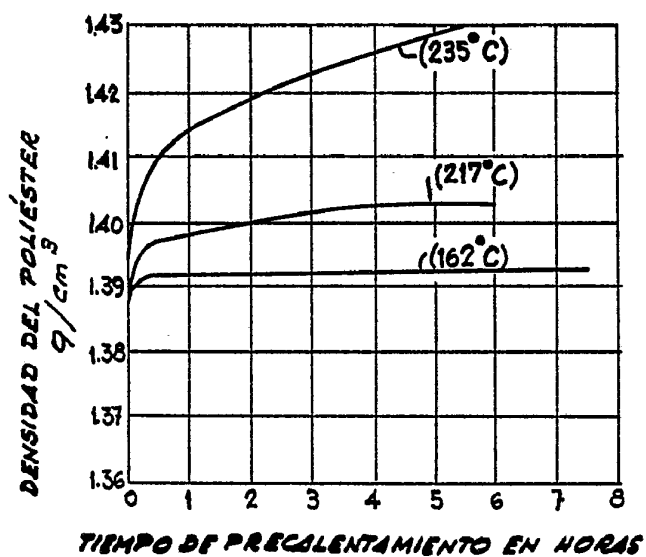
de unos 160 °C. Así por ejemplo se obtendrá un prepolí-
mero precalentado 15 min. a 160 °C con una viscosidad in-
trínseca de 0,8 a una temperatura de polimerización de
270 °C en aproximadamente la mitad de tiempo que se ne-
cesita para un prepolímero precalentado 15 min. a 217 °C.
5 Para viscosidades intrínsecas por encima de 0,9 es toda-
vía más pronunciada la diferencia en los tiempos de po-
limerización necesarios para obtener un valor determinado.

En el precalentamiento de los trozos de prepolí-
10 mero se desea, naturalmente, llevar el prepolímero a la
temperatura deseada lo más rápidamente posible, no obs-
tante, sin calentar tan rápidamente que el prepolímero
funda en masa todo él antes de empezar a cristalizar. El
punto de fusión sube rápidamente cuando tiene lugar la
15 cristalización y después de que el principio de la cris-
talización ha tenido lugar, puede el prepolímero calentarse
sin fundir, hasta la temperatura del final de la cris-
talización en el intervalo de 150 - 200 °C.

Por el Gráfico 2 (página 10), que muestra la den-
20 sidad del poliéster en función del tiempo de precalenta-
miento para distintas temperaturas de precalentamiento,
puede verse que la cristalización hasta una densidad de
1,39 a 1,40 tiene lugar rápidamente a las temperaturas
indicadas para lo cual son suficientes algunos minutos.
25 El tiempo necesario variará, naturalmente, con la masa
del prepolímero calentado y con el dispositivo de calen-
tamiento. Para un experto, serán evidente las condicio-
nes apropiadas para evitar la fusión de las partículas
unas con otras. Durante el precalentamiento no se pre-



GRAFICO 2





sentan cambios que interesen a la viscosidad intrínseca.

Del gráfico 2 se deduce que una temperatura de precalentamiento de 160 °C ofrece la ventaja extra de que se alcanza un nivel constante de cristalinidad, tal como se deduce en mediciones de la densidad. Tal característica tiene interés especialmente en un procedimiento continuo, en el que es relativamente cómodo regular la uniformidad del producto, especialmente en el caso de demoras como consecuencia de dificultades que aparezcan en una etapa siguiente del proceso.

Después del precalentamiento deseado, el prepolímero se moltura hasta el tamaño de partícula deseado. El tamaño de las partículas puede estar comprendido entre 0,84 y 0,047 mm. Como ya es sabido, un tamaño más pequeño de las partículas conduce a una mayor velocidad de polimerización.

Sin embargo, la molturación del prepolímero hasta partículas demasiado pequeñas lleva a una gran cantidad de partículas finas que son un inconveniente en un lecho fluidificado. Será preferible que el tamaño de las partículas esté entre 0,42 y 0,15 mm. o sea que las partículas pasen a través de un tamiz con una distancia entre mallas de 0,42 mm, pero que permanezcan casi todas en un tamiz con una anchura de malla de 0,15 mm.

El prepolímero molturado se polimeriza en la forma conocida para polimerización en fase sólida a temperatura por encima de 200 °C hasta la viscosidad intrínseca deseada. La temperatura de polimerización preferible está comprendido entre 215 y 225 °C. Por debajo de 215 °C.



las velocidades son tan pequeñas que el procedimiento, puede no ser económico, y por encima de 225 °C puede ser difícil de fluidificación de las partículas para mantener un procedimiento continuo debido a la aparición de aglomeraciones. Por encima de 235 °C hay aglomeraciones en todos los casos, independientemente de la cristalinidad del prepolímero.

Otra ventaja de la polimerización en fase sólida según el procedimiento de la presente patente es la formación de un polímero que contiene muy pocos grupos carboxilo libres.

Es conocida la sensibilidad de las fibras de poliéster a la rotura por calentamiento en contacto con goma, de lo que se deduce que es de interés una baja concentración en grupos carboxilo libres en el polímero para regular una rotura semejante. El poliéster de alto peso molecular preparado según el procedimiento de la presente patente, presenta menos de 10 equivalentes carboxilo libres por millón de gramos, mientras que un poliéster con alto peso molecular preparado por polimerización en fusión según el método usual, presenta más de 20 equivalentes carboxilo por millón de gr.

La viscosidad intrínseca se calculó a 25 °C. en un viscosímetro Ostwald con una solución de 0,32 gramos del poli(tereftalato de etileno) en 100 ml de disolución de 75 % de cloruro de metileno y 25 % de ácido trifluoroacético. Los valores son aproximadamente con un límite de $\pm 0,02$.

Tal como es sabido (véase "Crystallization of Po-



lymere" de Leo Mandelkern págs. 215-218 Ed. Mc Granw-Hill
1964) con un grado de cristalinidad creciente del políme-
ro, aumenta la densidad del polímero. Los valores de la
densidad, dados aquí, se han calculado en un tubo de gra-
5 dientes de densidad, contra valores Standard, determina-
dos con tetracloruro de carbono como líquido pesado y
n-heptano como líquido ligero.

E J E M P L O 1
=====

10 Este ejemplo describe la preparación de un prepo-
límico que es utilizable según el procedimiento de esta
patente. Se preparó de un modo continuo bis- β -hidroxi-
etil tereftalato a partir de etilenglicol y dimetil teref-
talato, bajo aplicación de un catalizador consistente en
15 acetato de manganeso y óxido de antimonio. Este "monóme-
ro" pasó de un modo continuo hacia un sistema de polime-
rización en el que se aumentaba la temperatura y se baja-
ba la presión para preparar un prepolímico de poli(teref-
talato de etileno). Las últimas etapas de la polimeriza-
20 ción se realizaron a una temperatura de unos 270 °C y una
presión de unos 4 mm. de mercurio, con aplicación de un
dispositivo de final de procedimiento con el cual se re-
guló la presión para obtener la viscosidad intrínseca de-
seada. El lado de salida del dispositivo estaba provisto
25 de una bomba de tornillo a fin de facilitar el paso del
prepolímico hacia un dispositivo de vertido.

El prepolímico fundido se extruyó a través de una
rendija de 7,5 cm sobre un tambor refrigerado para obte-
ner una banda vidriosa, amorfa, que se cortó a continua-



ción hasta el tamaño de malla de tamiz de 3,2 mm., a fin de obtener así trozos de polímero amorfo. El prepolímero tenía una viscosidad intrínseca de 0,39.

5 A continuación, se molturó el prepolímero amorfo en un molino rotatorio hasta un tamaño de partícula de 0,25 a 0,18 mm. El prepolímero amorfo, al revés del orden de sucesión preferible, se molturó antes de precalentar para obtener una entrada uniforme, con fines de ensayo, y para evitar inconvenientes como consecuencia
10 de la molturación de pequeñas cantidades de prepolímero, que habrían de utilizarse en las pruebas de los ejemplos II a III.

E J E M P L O 2

=====

15

Una cantidad del ejemplo 1 suficiente para obtener 6 muestras de 1 gr. se calentó bajo nitrógeno seco a 116 °C durante 15 min. en un tubo de vidrio para provocar la cristalización, y después se enfrió. Después de
20 precalentar, se colocaron muestras de 1 gr. del prepolímero en el fondo de tubos de polimerización de vidrio, con un diámetro de 30 mm. Se utilizaron 6 tubos que fueron unidos con una pieza de distribución colectiva y se mantuvo el vacío con una bomba de difusión de aceite. Los
25 tubos se sumergieron en un baño común de silicona, sometido a agitación, que se llevó a una temperatura de aprox. 218 °C, a cuya temperatura el centro del lecho del polímero alcanzó en 5 min. la temperatura de polimerización. Con intervalos de 1 hora, se sacó un tubo del baño y se



le dejó enfriar a temperatura ambiente sin interrumpir el vacío. Después se sacaron las muestras fuera del tubo y se determinó la viscosidad intrínseca. Las características y los resultados obtenidos se dan en la Tabla 1 (página 16) y se designan como prueba 1.

Como pruebas separadas, se reiteraron los procedimientos citados anteriormente, excepto en lo que concierne a la temperatura de precalentamiento. En las pruebas 2, 3, 4 y 5, la temperatura de precalentamiento fue de 190, 200, 218 y 235 °C respectivamente.

En el gráfico 3 (página 17) se da la variación de la viscosidad intrínseca con el tiempo de polimerización, para las distintas muestras de prepolímeros cristalizadas a las temperaturas de precalentamiento indicadas en la Tabla 1.

El inconveniente de exponer el polímero a altas temperaturas tal como sucede en un enfriamiento lento de la fusión, se deduce de la prueba 5, en la que no se pudo alcanzar una viscosidad intrínseca de 0,7 incluso después de 6 horas de polimerización.

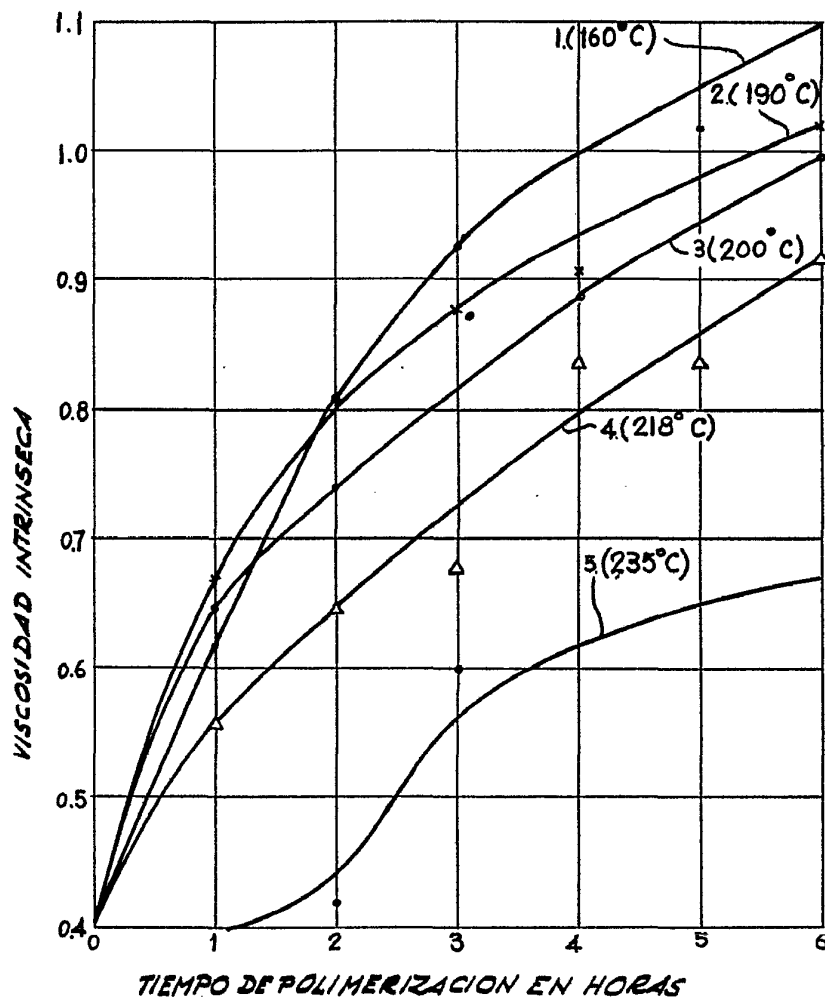


T A B L A 1

Temperatura de precalentamiento	Circunstancias de la polimerización		Presión mm Hg	Viscosidad intrínseca
	Tiempo (h)	Temperatura °C		
Prueba 1 160	0	-	-	0.40
	1	216	0.007	0.62
	2	219	0.006	0.81
	3	218	0.006	0.93
	4	218	0.006	1.00
	5	218	0.006	1.02
	6	218	0.005	1.10
Prueba 2 190	0	-	-	0.40
	1	218	0.006	0.67
	3	218	0.005	0.88
	4	216	0.005	0.91
	6	216	0.005	1.02
	6	216	0.005	1.02
Prueba 3 200	0	-	-	0.40
	1	218	0.005	0.65
	2	216	0.005	0.74
	3	218	0.004	0.88
	4	218	0.004	0.89
	5	216	0.004	0.93
	6	216	0.004	1.00
Prueba 4 218	0	-	-	0.40
	1	218	0.006	0.56
	2	212	0.006	0.65
	3	218	0.006	0.68
	4	218	0.007	0.84
	5	218	0.007	0.84
	6	218	0.007	0.92
Prueba 5 235	0	-	-	0.40
	1	218	0.005	0.40
	2	216	0.005	0.42
	3	216	0.005	0.60
	4	218	0.005	0.60
	5	216	0.004	0.65
	6	215	0.004	0.67



GRAFICO 3





E J E M P L O 3

=====

De este ejemplo se deduce la ventaja extra de utilizar una temperatura de precalentamiento de 160 °C con la que es posible una preparación rápida de un producto uniforme en lo que se refiere a cristalinidad, tal como se deduce de las pruebas de densidad. Se cristalizaron muestras del prepolímero amorfo del ejemplo 1, a temperaturas de 160, 217 y 235 °C durante periodos de tiempo de hasta 7,5 horas. En periodos de tiempo intermedios, se calcularon las densidades de las muestras de prepolímero separando porciones y determinando la densidad en el tubo de gradientes de densidad descrito anteriormente. Los resultados son los indicados en el gráfico 2 (página 10). Tal como se deduce del gráfico, la muestra precalentada a 160 °C alcanzó una cristalinidad máxima en 15 min. y el valor permaneció constante 7,5 horas. A 217 °C la cristalinidad alcanzó un máximo en 15 minutos, pero en el transcurso de 6 horas aumentó lentamente. A 235 °C la cristalinidad aumentó todavía después de más de 5 horas de precalentamiento.

E J E M P L O 4

=====

De este ejemplo se deduce la ventaja de trabajar con una elevada temperatura de polimerización.

Se precalentaron muestras del prepolímero amorfo del ejemplo 1, en las pruebas 6 y 7 a temperaturas de 190 y 215 °C respectivamente, durante 15 minutos, tal como se describe en el ejemplo 2. El prepolímero así manipulado se polimerizó a continuación según el procedimiento del



ejemplo 2, excepto en que se aplicó una temperatura de polimerización de 225 °C y una presión de 0,005 a 0,006 mm de mercurio durante la polimerización. Los resultados se dan en la Tabla 2.

5

T A B L A 2

<u>Temperatura de precalentamiento</u>	<u>Polimerización (h)</u>	<u>Viscosidad intrínseca</u>
Prueba 6 190	0	0.40
	1	0.78
	2	0.94
	3	1.03
	4	1.10
	5	1.14
Prueba 7 215	0	0.40
	1	0.65
	2	0.78
	3	0.82
	4	0.92
	5	0.97
6	1.02	

25

En este ejemplo, una temperatura de precalentamiento de 190 °C condujo a un polímero con una viscosidad intrínseca de 0,8 en 1,1 horas aproximadamente, y hasta un valor de 1,0 en unas 2,6 horas mientras que la temperatura más alta necesitó un tiempo aproximadamente



2 veces mayor para alcanzar la misma viscosidad.

Queda clara la ventaja económica de una etapa de precalentamiento regulada.

E J E M P L O 5

5

Un prepolímero amorfo, preparado como en el ejemplo 1 con una viscosidad intrínseca aproximada 0,4 se cristalizó 2 horas por calentamiento a 160 °C antes de molturarlo en un molino tipo rotor-estator, hasta un tamaño de partícula de 0,25 a 0,18 mm. El prepolímero molturado, frío (36,29 Kg) se calentó 12 horas a 160 °C, se llevó inmediatamente a un dispositivo de polimerización con lecho fluidificado y se elevó la temperatura de la masa a 200 °C en 1,25 horas. Después se elevó la temperatura en las 3 horas siguientes a 220 °C y se mantuvo en este valor durante 18 horas y 35 min. A través del lecho se hace pasar gas inerte seco y caliente para separar compuestos volátiles, dar calor y mantener la fluidificación. Una muestra sacada después de la polimerización tenía una viscosidad intrínseca 1,22.

10

15

20

El procedimiento según la presente patente es apropiado también para la preparación de poli(tereftalato de etileno) muy viscoso tal como se deduce del ejemplo siguiente.

25

E J E M P L O 6

Copos de poli(tereftalato de trimetileno) con una viscosidad intrínseca de 0,59 y una densidad de 1,33 gr. por cm³ se distribuyeron en porciones de unos 29,3 Kg.



5 cada una aprox. y se precalentaron 2 horas a 160 °C para conseguir una cristalización, como se deduce de un aumento de la densidad del polímero hasta 1,34 gr. por cm³. Los copos cristalizados se molturaron 2 veces en un molino aplicando un tamiz de 1,6 mm de malla. Los copos más finos se precalentaron, para su utilización 6 horas a 165 °C. Después de colocada la masa en el dispositivo de polimerización con lecho fluidificado, se calentaron los copos con un gas inerte durante 8 horas 10 hasta 210 °C. Después de transcurrida la polimerización el promedio de la viscosidad intrínseca era de 1,20.

Muchas otras formas de realización, son posibles, naturalmente, sin salir del marco del procedimiento de la patente.

15

N O T A
=====

Se reivindica como objeto de la presente Patente de introducción :

20 1. - Procedimiento mejorado para preparar poliésteres lineales de condensación según el cual se polimeriza parcialmente tereftalato de glicol para formar un polímero fundido amorfo, se deja solidificar la fusión y se prosigue la polimerización en fase sólida, caracteri- 25 zado porque se prepara un poliéster con una viscosidad intrínseca extraordinariamente alta, por enfriamiento rápido de la fusión, para formar un poliéster sólido casi amorfo, con lo que el éster fundido se polimeriza parcialmente al separarse hasta una viscosidad intrínseca



de 0,20 a 0,65; y calentando el poliéster sólido obtenido a 150 - 200 °C para formar un poliéster parcialmente cristalizado, que luego se reduce a partículas que pasan por un tamiz con una anchura de malla de 0,84 mm, con lo
5 que menos de un 10 % de partículas son suficientemente finas para pasar por un tamiz con anchura de malla 0,074 mm, polimerizando finalmente el poliéster molturado, en fase sólida a 200 - 235 °C en un lecho fluidificado, hasta una viscosidad intrínseca de por lo menos 0,8.

10 2. - Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque el poliéster consiste en poli(tereftalato de etileno) que, en la primera etapa, se separa con una viscosidad intrínseca de aprox. 0,4.

15 3. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliéster se calienta en la segunda etapa durante 10 min, por lo menos, a unos 160 °C, a fin de desarrollar la cristalinidad.

20 4. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliéster parcialmente cristalizado se moltura en partículas en la tercera etapa, las cuales pasan por un tamiz de anchura de malla 0,42 mm y quedan retenidos en un tamiz de anchura de malla 0,15 mm.

25 5. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliéster se polimeriza en la cuarta etapa a 215-225 °C para alcanzar una viscosidad intrínseca de por lo menos 0,8 en menos de 3 horas.

6. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliéster se polimeriza en la cuarta etapa a 215 - 225 °C hasta un poliéster con alto peso



molecular y con menos de 10 equivalentes carboxilo libres por millón de gramos de poliéster.

7. - Procedimiento mejorado para preparar poliésteres lineales de condensación.

Esta memoria consta de veintitrés páginas, escritas por una sola cara.

BARCELONA, 24 JUL. 1968

P. A.

