

370188

P.- 42.437

5490-SP



Memoria descriptiva

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I. P. C.  
CLASE C 08  
SUBCLASE G

SEP. 1967

para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION

por 10 años

a nombre de THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en 1144 East Market Street, Akron  
Ohio, Estados Unidos de América

por: " UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN POLIESTER"

(Clase Internacional C08g)

POOR  
QUALITY



El presente invento se refiere a un procedimiento perfeccionado de preparación de poliésteres lineales. Se refiere más particularmente a un procedimiento que puede ser puesto en práctica de modo discontinuo o -  
5 continuo, con producción de poliésteres lineales de peso molecular elevado y de alta calidad.

Los poliésteres lineales de peso molecular elevado son producidos actualmente a escala industrial por el procedimiento de intercambio de ésteres. Por ejemplo,  
10 en la producción de poli(tereftalado de etileno) lineal de peso molecular elevado, se calientan los ésteres dimetílicos del ácido tereftálico con un exceso de etilenglicol en presencia de un catalizador de intercambio de éster a una temperatura de aproximadamente 185 a 250° C -  
15 bajo la presión atmosférica hasta que se haya puesto en libertad casi la cantidad teórica de alcohol metílico. - Se evacúa después el exceso de glicol por destilación y se polimeriza el producto restante, que es el éster bisglicólico, por reacción de condensación con eliminación  
20 del glicol calentando el éster bis-glicólico con un catalizador a temperaturas elevadas y bajo presiones reducidas hasta la formación de un producto de peso molecular elevado.

Por ejemplo, el tereftalato de etileno polímero puede ser producido por calentamiento del ácido  
25 tereftálico con etilenglicol de manera que se forme el éster diglicólico, que después puede ser polimerizado por calentamiento en presencia de un catalizador bajo presiones reducidas, para formar un producto de peso molecular elevado. No obstante, este procedimiento no tie  
30



ne éxito a escala industrial por el hecho de que la este-  
rificación del ácido tereftálico con etilenglicol exige  
periodos de calentamiento prolongados a temperaturas -  
elevadas, así como la utilización de un gran exceso de  
5 glicol. Se ha intentado producir el poli ( tereftalato -  
de etileno ) por reacción de etilenglicol con ácido tereftálico bajo una presión superior a la presión atmosférica y a temperaturas elevadas, pero este procedimiento presenta inconvenientes, a saber que un gran exceso de glicol es convertido en poliéter-glicol y en otros productos. Los poliéter-glicoles se incorporan en las moléculas de polímeros. Los encales éter en la cadena de poliéster son conocidos por reducir el punto de reblandecimiento de la resina de poliéster y por contribuir a la inestabilidad del poli (tereftalato de etileno) lineal ,  
10 de peso molecular elevado.

El tereftalato de etileno polímero puede ser producido igualmente por calentamiento de ácido tereftálico con etilenglicol en presencia de poliéster de poli (tereftalato de etileno) de bajo peso molecular bajo la presión atmosférica. En este procedimiento no se puede utilizar más que una concentración limitada de etilenglicol. Así, si la concentración del etilenglicol utilizado en este procedimiento es demasiado elevada, la  
15 temperatura máxima susceptible de obtenerse en la mezcla de reacción es demasiado baja para que la reacción prosiga con rapidez, por razón del efecto refrigerante de la evaporación del glicol. La concentración del glicol es limitada de manera que la temperatura susceptible de obtenerse en la mezcla sea suficientemente elevada para -  
20  
25  
30



mantener la reacción. No obstante, a tal temperatura, el glicol escapa de la mezcla por evaporación. Cuando vuelve de la columna de rectificación y cae en la mezcla, experimenta una destilación instantanea enfriando súbitamente y congelando una porción de la mezcla, lo cual causa dificultades de agitación y una pequeña velocidad de reacción. La producción de un poliéster lineal de peso molecular elevado a partir de ácido libre y de glicol bajo la presión atmosférica no ha presentado hasta ahora apenas ninguna -  
5  
10 atracción por razón de la lentitud de la reacción del ácido libre con el glicol y de las dificultades en la puesta en práctica del procedimiento antes bosquejado.

El presente invento se propone proporcionar un procedimiento perfeccionado de producción de polímeros lineales a partir de ácidos dicarboxílicos libres y de glicol libre a título de reactivos, que es aplicable a la producción industrial de polímeros lineales de peso molecular elevado, no utilizando más que una cantidad mínima de catalizador, con producción de una resina que no contiene más que una pequeña cantidad de residuos de catalizador. Se propone igualmente crear un procedimiento en el cual los materiales reaccionantes son expuestos a los catalizadores durante un mínimo de tiempo, lo cual reduce las reacciones secundarias indeseables. Otras metas, aparecerán en el curso de la descripción que sigue.  
15  
20  
25

Conforme al invento, se producen poliésteres lineales por reacción de un ácido dicarboxílico libre con un glicol en un disolvente que es un poliéster lineal de bajo peso molecular bajo una presión manométrica de -  
30 aproximadamente 1,4 a 71 kg/cm<sup>2</sup>, de manera que se produ



ce un poliéster lineal de bajo peso molecular que tiene un grado medio de polimerización de aproximadamente 1,4 a 10. A continuación, este polímero de bajo peso molecular puede ser polimerizado por reacción de condensación.

5

El presente procedimiento puede ser ventajosamente puesto en práctica de modo continuo, añadiendo de manera continua un ácido dicarboxílico libre y un glicol a una resina fundida de poliéster lineal de bajo peso molecular, haciendo reaccionar y evacuando continuamente una cantidad de resina de poliéster de bajo peso molecular sensiblemente igual al ácido y al glicol añadidos. Los poliésteres lineales de peso molecular elevado pueden ser producidos de manera continua por adición continua de ácido dicarboxílico libre y de glicol a una resina fundida de poliéster lineal de bajo peso molecular, y por puesta en reacción de estos, mientras que se retira de manera continua una resina de bajo peso molecular y se introduce la resina retirada en un aparato de polimerización, en el cual se procede a su polimerización de manera continua, para formar una resina de peso molecular elevado, mientras que se retira una resina de poliéster de peso molecular elevado del aparato de polimerización.

10

15

20

Los ejemplos siguientes ilustran el presente invento.

25

Ejemplo 1.- En un recipiente de reacción que contiene 842 kgs. de copoliéster de tereftalato de etileno-isoftalato de etileno 90/10 de bajo peso molecular, fundido, que tiene un grado medio de polimerización de 1,7 aproximadamente, se introducen 387 kgs de ácido tereftálico, 44,45 kgs. de ácido isoftálico y 238,5 litros de

30



etilenglicol. Se cierra el recipiente y se pone bajo una presión manométrica de 3,5 kg/cm<sup>2</sup> por medio de nitrógeno. Se lleva la temperatura de la mezcla a 260°C. Se forma vapor de agua, que sale del sistema por destilación con un caudal tal que la presión del sistema es mantenida a aproximadamente 3,5 kg/cm<sup>2</sup> manométricos. Al cabo de 2 horas de reacción, la mezcla se hace transparente, lo cual indica que ha reaccionado la totalidad de los ácidos ftálicos.

5

El procedimiento tal como se ilustra en el ejemplo 1 puede ser puesto en práctica de manera continua por adición continua de los reactivos, en lugar de adiciones sucesivas, y por retirada continua del polímero de bajo peso molecular. Esto se puede combinar con una operación de polimerización de manera que se proporcione un procedimiento continuo, eficaz y económico de fabricación de un poliéster de peso molecular elevado - apropiado para la producción de fibras y películas. Esto es lo que se ilustra a continuación.

10

15

20

El dibujo anejo representa una instalación para la puesta en práctica de forma continua del procedimiento. Cuando se trabaja de manera continua, para hacer iniciar el proceso, se llena el recipiente de reacción 1 hasta la tercera parte de su capacidad con poli (tereftalato de etileno) de bajo peso molecular.

25

Se pone al recipiente de reacción bajo una presión de nitrógeno de 2,1 a 7 kg/cm<sup>2</sup> manométricos. Se calienta entonces este polímero de bajo peso molecular a una temperatura de 250 a 260°C y se agita por medio de un agitador 2 fijado a un árbol 3 movido por un motor 4.

30



5 Se utiliza un recipiente 5 para almacenar una cantidad de reserva de ácido tereftálico. El ácido tereftálico es conducido desde el recipiente 5, por medio de un transportador de tornillo sin fin 6, por un conducto 7, al recipiente de reacción calentado 1, y un recipiente 8 es utilizado para contener el etilenglicol. El etilenglicol es conducido desde el recipiente, por una válvula de regulación 9 y por un conducto 10, al recipiente de reacción calentado 1. El ácido tereftálico y el etilenglicol son enviados de manera continua y al mismo tiempo en proporciones sensiblemente estequiométricas, para producir un polímero de bajo peso molecular que tiene el grado deseado de polimerización.

15 El agua liberada en la reacción de esterificación es evaporada. El vapor de agua y los vapores de etilenglicol pasan a un condensador de reflujo 11, en el que el etilenglicol es condensado y enviado al recipiente de reacción 1. Se retira vapor de agua por un conducto 12 en la parte superior del condensador 11 con un caudal tal que la presión permanece constante en el sistema. Se forma un poliéster de bajo peso molecular, que se retira del recipiente de reacción 1 sensiblemente con el mismo caudal que el de la introducción de los reactivos en el recipiente de reacción 1, por medio de una válvula de regulación 13 por un conducto 14, y que se conduce a un recipiente de polimerización 15 en el cual la resina de poliéster de bajo peso molecular entra por un extremo, se polimeriza al pasar por el reactor, siendo retirada por el otro extremo la resina formada de peso molecular elevado. El catalizador de polimerización conservado en un recipiente



16 es enviado de manera continua por una válvula de regulación 17 y por un conducto 18 al recipiente de polimerización 15. El vapor de agua y el glicol puestos en libertad en la reacción de polimerización son retirados del recipiente de polimerización por un condensador 19 y son enviados a una instalación 20 de recuperación del glicol, en la cual éste es recuperado. El recipiente de polimerización funciona bajo una presión reducida producida por un aparato para establecer el vacío, no representado, conectado con el condensador 19. La resina de poliéster de peso molecular elevado es retirada del recipiente de reacción de polimerización por una válvula 21 y por un conducto 22 y es enviada a otro puesto, no representado, en el cual es almacenada o tratada para obtener a partir de ella fibras, películas y otros productos.

El invento ha sido ilustrado en particular en lo que concierne a la utilización del ácido tereftálico y del etilenglicol en calidad de reactivos. Igualmente, se puede utilizar para preparar poliésteres a partir de otros ácidos y de otros glicoles. Por ejemplo, se pueden utilizar ácidos distintos del ácido tereftálico.

Así, el invento es aplicable a la preparación de poliésteres y de copoliésteres de diversos ácidos dicarboxílicos y de diversos glicoles. Ejemplos representativos de ácidos utilizables son los ácidos dicarboxílicos aromáticos, tales como el ácido isoftálico, el ácido orto-ftálico, el ácido para, para-difenildicarboxílico y el ácido 2,6-naftálico, los ácidos cicloalifáticos tales como el ácido hexahidrotereftálico y los ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como los ácidos succínico, adípico



sebácico, etc. Los poliésteres de otros glicoles pueden ser preparados también de manera similar. Ejemplos representativos de tales glicoles son los polemetilenglicoles que tienen de 2 a 10 grupos metileno, tales como el etilenglicol, el propilenglicol, el tetrametilenglicol, el hexametilenglicol, y el decametilenglicol, los ciclohexanona-dioles, el ciclohexano-dimetanol, el di-beta-hidroxietoxi-benceno y el 2,2-bis- ( 4 beta-hidroxietoxi-fenil ) propano y variedades similares de glicoles. El invento es aplicable a la preparación de copoliésteres por reacción de uno o varios ácidos con uno o varios glicoles.

El invento es especialmente conveniente para la preparación de copoliésteres de ácido tereftálico, tales como los copoliésteres de tereftalato de etileno-isoftalato de etileno que contienen el ácido tereftálico como porción principal del constituyente ácido, por ejemplo de copoliésteres 90/10, 80/20, 70/30 y 60/40, es decir copoliésteres que contienen de 90 a 60 moléculas por cien de ácido tereftálico con relación al constituyente ácido total y de 10 a 40 moléculas por cien de ácido isoftálico - con relación al constituyente ácido total.

El procedimiento puede funcionar dentro de un amplio margen de temperaturas. La temperatura utilizada para la reacción de esterificación debe ser al menos tan elevada como la temperatura de fusión de la resina de poliéster de bajo peso molecular utilizada, pero no debe ser lo bastante elevada para que se produzca un grado importante de degradación con consiguiente disminución de las propiedades deseables. Así , la temperatura puede ser convenientemente de 150 a 300° C aproximadamente , según --



la temperatura de fusión del polímero inferior utilizado, y está comprendida preferentemente entre 220 y 260°C. La proporción de las moléculas de glicol a las moléculas de ácido dicarboxílico utilizadas es de aproximadamente -  
5 1,7/1 a 1,05/1. Cuando se utiliza ácido tereftálico en cantidad de reactivo y se trabaja a 250°C aproximadamente, la proporción del glicol a ácido tereftálico puede ser una proporción cualquiera dentro del margen antes mencionado, con obtención de resultados satisfactorios.

10 La presión aplicada para la reacción de esterificación varía con la temperatura utilizada y es generalmente al menos tan grande como la tensión de vapor del glicol más volátil presente en la mezcla de reacción a la temperatura utilizada. La presión utilizada es inferior a la tensión de vapor del agua a la temperatura a la  
15 que se produce la reacción. Así, la presión puede ser convenientemente de aproximadamente 1,4 a 70 kg/cm<sup>2</sup> manométricos, y es preferentemente de 2,1 a 7 kg/cm<sup>2</sup> manométricos.

20 El procedimiento puede llevarse a cabo cargando el recipiente de reacción por medio de la mezcla de glicol y de ácido con la resina de poliéster de bajo peso molecular, y calentando la mezcla hasta que funda dicha resina, y se hacen reaccionar los materiales. No  
25 obstante, es preferible conducir el procedimiento fundiendo en primer lugar la resina de bajo peso molecular y haciendo pasar después por ella el ácido y el glicol, y haciéndoles reaccionar. El procedimiento puede ser conducido de modo discontinuo o de una manera continua. Para un trabajo eficaz y rentable, es preferible aplicar  
30 el procedimiento continuo.



El poliéster lineal con bajo peso molecular utilizado inicialmente como disolvente, es un poliéster lineal que tiene un grado medio de polimerización - comprendido entre aproximadamente 1,4 y 10. Puede tener  
5 el mismo grado de polimerización que el producto final o bien un grado diferente, es decir que el grado de polimerización puede ser más o menos grande, dado que el grado de polimerización del producto final es regulado por las cantidades y las proporciones del ácido al glicol, que se  
10 añaden al sistema. El poliéster lineal de bajo peso molecular utilizado inicialmente como disolvente está compuesto habitualmente por restos derivados de las mismas - especies de ácido y del glicol que los que se ponen en - reacción en mezcla con el poliéster de bajo peso molecular. No obstante, puede estar compuesto eventualmente -  
15 por radicales derivados de ácidos y/o de glicoles diferentes de los que reaccionan en mezcla con él.

El grado medio de polimerización simultánea de un poliéster de bajo peso molecular inicial y - del producto con bajo peso molecular obtenido es del orden de 1,4/10 y preferentemente de 1,6/5. Las moléculas de poliéster tienen la estructura general  $H(GA)_nGH$ , en la cual H es hidrógeno, G es un radical de glicol, A es un radical de ácido dicarboxílico y n es un número de 1,4  
20 a 10. Así, la resina de poliéster con peso molecular bajo tiene un peso molecular medio de 300 a 2.000 aproximadamente. Cuando esta resina es polimerizada por un procedimiento discontinuo o por un procedimiento continuo en presencia de catalizador de polimerización para formar un polímero  
25 de peso molecular elevado, el producto es una resina de -  
30



poliéster lineal muy polimerizada que tiene una viscosidad intrínseca de al menos 0,40 generalmente del orden de 0,50 a 1,20.

5 El poliéster lineal de bajo peso molecular inicial puede ser preparado por polimerización del éster bis-glicólico o por cualquier otro procedimiento apropiado.

10 Se ha mostrado anteriormente que el invento proporcionaba un procedimiento continuo eficaz de producción de una resina de poliéster lineal de peso molecular elevado, es decir de una resina que tiene una viscosidad intrínseca de al menos 0,40 generalmente superior a 0,50. El procedimiento y las condiciones de preparación de la resina de bajo peso molecular producida en la primera etapa están ilustrados anteriormente. La reacción de condensación o de polimerización para la preparación de la resina con peso molecular elevado a partir de la resina con bajo peso molecular, se efectúa a temperatura elevada bajo presión reducida en presencia de un catalizador de polimerización apropiado, según las técnicas usuales. Así, la reacción se efectúa preferentemente en ausencia de oxígeno, generalmente en atmósfera gaseosa inerte tal como nitrógeno o análoga. Se efectúa bajo presión reducida, generalmente inferior a 10 mm. de mercurio y usualmente a 1 mm. de mercurio, o por debajo de una temperatura del orden de 260 a 290°C, aunque se pueda trabajar bajo otras presiones y bajo otras temperaturas.

25 El procedimiento según el invento presenta numerosas ventajas, a la vez técnicas y económicas. Los ácidos libres son menos costosos que los ésteres dialcohólicos de los ácidos, de manera que se pueden lograr



grandes economías utilizando el ácido libre, mientras que los procedimientos anteriores utilizaban los ésteres dialcohólicos. No hay subproductos de alcohol alcohólico inferior y, por mantenerse en el valor mínimo el exceso del glicol utilizado, la recuperación y las pérdidas de glicol se reducen considerablemente. Las velocidades de reacción son grandes y se puede efectuar una reacción completa de la materia prima de polímero elevado en un tiempo que no pasa de tres horas. Además, los poliésteres formados por este procedimiento tienen viscosidades intrínsecas un poco superiores a las normalmente obtenidas por vía de los intercambios de éster. Además de estas ventajas, el poliéster producido puede contener mucho menos residuo de catalizador que la resina de poliéster formada por el procedimiento de intercambio de ésteres. No se tiene necesidad de catalizador en la reacción inicial de esterificación, aunque se puedan utilizar eventualmente catalizadores tales como acetato de zinc, acetato manganeso, y alcoholatos de metales alcalinos. El único catalizador realmente necesario es un catalizador de polimerización o de condensación que puede ser, apropiadamente, un material tal como trióxido de antimonio, borato de zinc, litargirio, acetato de plomo, óxido de magnesio u otro catalizador de condensación.

Bien entendido, el invento no está limitado a los modos de puesta en práctica descritos, que no han sido dados más que a título de ejemplo.



## REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no presentada, practicada, ni divulgada en España, - que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

5

1.- Un procedimiento de preparación de un poliéster, caracterizado especialmente porque se añaden un glicol y un ácido dicarboxílico, en la proporción de 1,7/1 a 1,05/1 del glicol al ácido, a un poliéster de bajo peso molecular formado previamente a dicho glicol y - al ácido, se calienta y se hace reaccionar la mezcla a una temperatura superior a la temperatura de fusión del poliéster de bajo peso molecular a una presión manométrica de 1,4 a 70,5 kg/cm<sup>2</sup>.

10

15

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el glicol es etilenglicol y el ácido es ácido tereftálico.

20

3.- Un procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el vapor de agua formado en el curso de la reacción es evacuado continuamente a una velocidad tal que la presión en el sistema sea mantenida constante, y se retira continuamente una

30.8.69



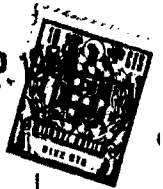
cantidad de poliéster de bajo peso molecular aproximada-  
mente igual a la cantidad de glicol y de ácidos añadidos.

5 4.- Un procedimiento según las reivindi-  
caciones precedentes, caracterizado porque se deja desa-  
rrollar la reacción de polimerización hasta que el poli-  
éster formado tenga un grado de polimerización de 1,4 a  
10.

10 5.- Un procedimiento según las reivindi-  
caciones precedentes, caracterizado porque se añade un -  
catalizador de polimerización al poliéster de bajo peso  
molecular retirado, y se polimeriza este último para ob-  
tener un poliéster de peso molecular elevado, por conden-  
sación.

15 6.- Un procedimiento de preparación de  
un poliéster, caracterizado porque el poliéster prepara-  
do es un poliéster lineal de peso molecular elevado, y -  
porque consiste en añadir (a) al menos un ácido, que es  
el ácido tereftálico, el ácido isoftálico o el ácido 2,6-  
naftálico, y (b) etilenglicol, en la proporción molar de  
20 glicol a ácido de 1,7/1 a 1,05/1, a un poliéster lineal  
de bajo peso molecular, en calentar y hacer reaccionar -  
la mezcla a una temperatura comprendida entre la tempera-  
tura de fusión del poliéster lineal de bajo peso molecu-  
lar y 260°C, y a una presión manométrica de 2,1 a 70,5  
25 kg/cm<sup>2</sup>, en expulsar por destilación el agua formada en  
el curso de la reacción, a una velocidad tal que la pre-  
sión en el sistema permanezca constante, en añadir un -  
catalizador de polimerización por condensación y a conti-  
nuación en calentar y hacer reaccionar la mezcla a una -  
30 temperatura de 265 a 280°C aproximadamente, bajo una pre

: 9 SEP.



sión de aproximadamente 1 mm. de mercurio, hasta que se forme un poliéster lineal de elevado peso molecular.

7.- Un procedimiento de preparación de un poliéster.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

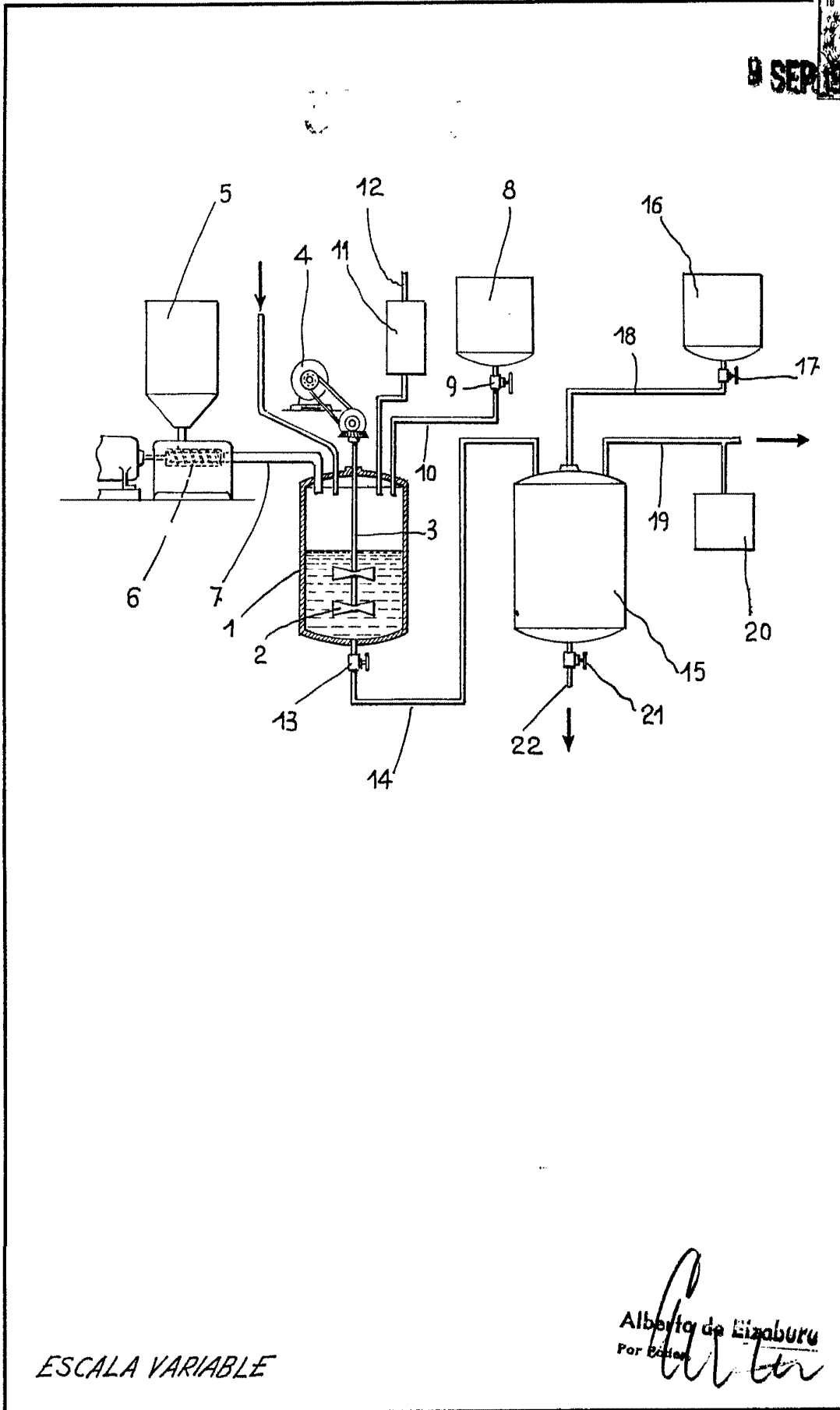
Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 9 SEP. 1969  
P.A.

Álberto de Ezaguirre  
Por Poder,

ata/.

30.8.69



ESCALA VARIABLE

Alberto de Eizaburu  
Por Eizaburu