

P.- 42.460

5277-SP



370219

Memoria descriptiva

SECCION TECNICA

REGISTRACION I. P. C.

CLASE CO8

SUBCLASE G

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 POLIESTERES
LINEALES FUERTEMENTE POLIMERIZADOS" (Clase Interna-
cional CO8g)



La presente invención hace relación a un procedimiento perfeccionado para la preparación de poliésteres lineales. Más particularmente, la invención se refiere a un procedimiento que puede ponerse en práctica en continuo o en discontinuo para la producción de poliésteres lineales de peso molecular elevado, de alta calidad.

5

Actualmente, en la escala industrial, se procede a la preparación de poliésteres lineales de peso molecular elevado por cambio mutuo de éster. Por ejemplo, cuando se trata de preparar tereftalato de polietileno lineal fuertemente polimerizado, se calientan los ésteres dimetílicos del ácido tereftálico con un exceso de etilenglicol, en presencia de un catalizador de cambio mutuo de ésteres, a una temperatura de 185 a 200°C aproximadamente, a la presión atmosférica, hasta que se libera aproximadamente la cantidad teórica de alcohol metílico. A continuación, se expulsa el glicol en exceso por destilación, y se polimeriza el producto restante, que es el éster bis-glicólico, por reacción de condensación con eliminación de glicol, calentando el éster bis-glicólico con un catalizador, a temperatura elevada y a presión reducida, hasta la formación de un producto de peso molecular elevado.

10

15

20

25

30

Se puede obtener el tereftalato de etileno polímero calentando el ácido tereftálico con etilenglicol para formar el éster diglicólico, el cual se puede polimerizar seguidamente por calentamiento en presencia de un catalizador, a presión reducida, de tal manera que se forme un producto de peso molecular elevado. Sin embargo, este procedimiento no ha alcanzado éxito en escala industrial,

9 SEP.



porque la esterificación del ácido tereftálico con el etilenglicol exige tiempos de calentamiento prolongados, a temperaturas elevadas, y exige igualmente la utilización de un gran exceso de glicol. Se ha intentado preparar el tereftalato de polietileno haciendo reaccionar el etilenglicol con ácido tereftálico, a una presión superior a la presión atmosférica y a temperaturas elevadas, pero este procedimiento presenta el inconveniente de que una parte del glicol se convierte en poliésteres y otros productos y, además, de que es preciso utilizar un gran exceso de glicol. Los poliésteres se reconocen por colorear y comunicar inestabilidad al tereftalato de polietileno lineal de peso molecular elevado.

Los objetos de la invención son: un procedimiento perfeccionado para la preparación de poliésteres lineales; un procedimiento de preparación de poliésteres lineales a partir, como reactivos, de ácidos dicarboxílicos libres y de glicol libre; un procedimiento de preparación en continuo de poliésteres lineales fuertemente polimerizados; un procedimiento en el cual no se utiliza más que una cantidad mínima de catalizador y en el que la resina de poliéster lineal de peso molecular elevado producida no contiene más que una pequeña cantidad de residuo de catalizador. Otros objetos de la invención aparecerán más adelante, a medida que avance la descripción de la invención.

Según la invención, se preparan poliésteres lineales haciendo reaccionar un ácido dicarboxílico libre con un glicol en un disolvente que es un poliéster lineal de peso molecular bajo, a fin de obtener como producto un



poliéster lineal de peso molecular bajo que tiene un grado de polimerización medio comprendido entre 3 y 20. Se puede polimerizar a continuación este polímero de peso molecular bajo por reacción de condensación. Tiene interés el proceder a la puesta en práctica en régimen continuo, añadiendo de modo continuo ácido carboxílico y glicol a una resina de poliéster lineal fundida, de peso molecular bajo, haciéndoles reaccionar y retirando de manera continua una cantidad de resina de poliéster de bajo peso molecular igual a la cantidad de ácido y de glicol añadidas. Se pueden preparar en continuo poliésteres lineales de peso molecular elevado añadiendo de manera continua el ácido dicarboxílico libre y el glicol a una resina de poliéster lineal fundida, de peso molecular bajo, y haciéndoles reaccionar mientras que se retira de manera continua la resina de bajo peso molecular, introduciendo la resina retirada en una instalación de polimerización, procediendo a la polimerización en continuo de la resina en resina de peso molecular elevado, y retirando de la instalación de polimerización una resina de poliéster lineal de peso molecular elevado.

Los ejemplos que siguen se dan a título de ilustración de la invención.

25 Ejemplo 1

En un matraz de vidrio de 12 litros se colocan 6,872 kg de tereftalato de dimetilo, 4,830 kg de etilenglicol, 1,54 g de catalizador de antimonio y 2,62 g de catalizador de acetato de zinc en 110 ml de etilenglicol. El matraz está provisto de una columna de destilación de

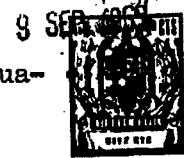


1,219 m, de un refrigerante de reflujo y de un agitador a rotor de tipo de turbina. Se agita la mezcla y se calienta a 150°C, y después se eleva lentamente la temperatura a 220°C, a una velocidad tal que el desprendimiento de metanol sea regular e ininterrumpido. Cuando la temperatura de la mezcla alcanza los 220°C, se detiene la reacción.

Se ponen en un pequeño matraz 25 g de la sustancia preparada antes y se calienta a 250°C. Se añaden 50 g de ácido tereftálico. Cuarenta y cinco minutos después, se añaden 25 ml de etilenglicol. Una hora después de la adición del ácido tereftálico, la temperatura de la mezcla alcanza de nuevo los 250°C, y se ha disuelto todo el ácido tereftálico. Se añaden entonces 100 g de ácido tereftálico. Cuarenta y cinco minutos más tarde, se añaden 50 ml de etilenglicol. En una hora, se ha disuelto la totalidad del ácido tereftálico. De nuevo, se añaden 100 g de ácido tereftálico suplementario y, 45 minutos más tarde, 50 ml de etilenglicol, y se hace reaccionar la mezcla durante 55 minutos. El producto así preparado es un tereftalato de etileno polímero de peso molecular bajo que tiene un pequeño grado de polimerización.

Ejemplo 2

En un matraz de 1 litro provisto de un agitador, de un refrigerante de reflujo y de orificios de entrada para la adición de ácido tereftálico y de etilenglicol, se ponen 400 ml de tereftalato de etileno polímero fundido, de peso molecular bajo, preparado en el ejemplo 1. Se añaden 100 g de ácido tereftálico, se agita la mezcla y se calienta a 250°C hasta que queda clara. Se retiran del



matraz aproximadamente 100 ml de la mezcla y a continuación, a lo que queda en el matraz, se añaden 100 g de ácido tereftálico, y luego 55 g de etilenglicol. Se continúa calentando y agitando hasta que se aclara nuevamente la mezcla. Se repite la operación, como sigue:

5

Tiempo	Cantidad de ácido tereftálico añadido		Temperatura de la masa fundida	Etilenglicol añadido	Polímero de bajo peso molecular retirado
	hr	min	°C	ml	g
	-	-		-	
	-	30		50	114
	-	33		-	
10	-	45	220	-	
	1	15		50	-
	1	20		-	122
	1	45	210	-	-
	2	15		50	-
15	2	20		-	155
	2	35	250	-	-
	3	05		40	-
	3	10		-	119
	3	25	250	-	-
20	3	55		40	-
	4	0		-	123

30



Ejemplo 3

Se procede como en el ejemplo 2 utilizando, como masa fundida de partida, 400 ml de tereftalato de etileno débilmente polimerizado.

5

Tiempo	Cantidad de ácido tereftálico añadido		Cantidad de glicol añadido	Temperatura	Polímero de bajo peso molecular retirado	
	g	ml				
10	0	0	200	-	205	-
	0	14	-	Principio de la adición	229	-
	0	59	-	70	228	-
	1	07	-	-	230	280
15	1	10	200	-	210	-
	1	24	-	Principio de la adición	230	-
	2	17	-	71	228	-
	2	21	-	-	230	280
	2	32	200	-	192	-
20	2	56	-	Principio de la adición	226	-
	3	56	-	70	226	-
	3	59	-	-	230	280
	4	06	200	-	220	-
	4	15	-	Principio de la adición	220	-
25	5	35	-	70	222	-
	5	48	-	-	230	280

30

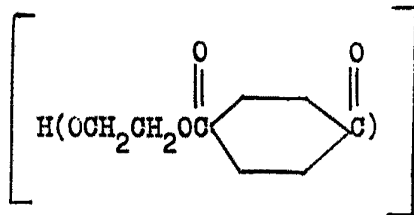
En el ejemplo que figura arriba, la relación molar entre el ácido tereftálico y el etilenglicol es de



1/1,05. El grado de polimerización medio, para el producto de peso molecular bajo, es de 20, es decir que la molécula media de poliéster en el producto contiene 20 grupos ácido-glicol:

5

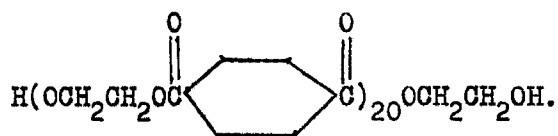
10



que se mantienen unidos en la cadena, y está terminada por un glicol, teniendo así la estructura media:

15

20



25

Se procede de nuevo a la preparación del polímero de peso molecular bajo, utilizando diversas temperaturas para la reacción de esterificación. Se toma una muestra de 50 g de tereftalato de polietileno de peso molecular bajo preparado en cada uno de los ejemplos, y se convierte en poliéster de peso molecular elevado procediendo como sigue:

30

En un reactor tubular de 500 ml, provisto de una pa-



leta de agitación y de una salida bajo vacío, se ponen
50 g de polímero de peso molecular bajo, 0,015 g de ace-
tato de zinc trihidratado y 0,015 g de trióxido de antimo-
nio. Se calienta la mezcla a 275°C, durante 45 minutos,
5 a 0,1 mm de presión de mercurio. Se anota el color de los
polímeros de peso molecular elevado con relación a un pa-
trón y se evalúan las viscosidades intrínsecas de la ma-
nera habitual, midiendo la viscosidad de una solución co-
nocida de poliéster en una mezcla de disolvente 1,5/1
10 fenol-tetracloroetano a 30°C.



TABLA I

Ejemplo Núm.	Temperatura utilizada para la esterificación a fin de formar el polímero de bajo peso molecular	Color del polímero (1)	Viscosidad intrínseca del polímero	
	°C			
5	3	210	1,5	0,748
	4	220	1,5	0,658
10	5	230	1,5	0,690
	6	240	1,5 +	0,695
	7	250	1,0 +	0,614
	8	260	3,0	0,711

15

(1) La evaluación de la coloración se hace por comparación con soluciones patrón de colorante "Pontamine Catechu 3 G" en agua en las siguientes concentraciones:

Indice de coloración	Miligramos de colorante/100 mililitros de agua
1	0,250
2	0,500
3	0,750

25

4 9 SEP 69



Los resultados de la tabla I indican que se obtienen productos de peso molecular elevado a partir del polímero de peso molecular bajo producido a temperaturas diferentes.

5

Ejemplo 4

En otro ensayo, se hacen reaccionar 11,34 kg de una mezcla de tereftalato de dimetilo/isoftalato de dimetilo en proporciones 90/10, con 8,073 kg de etilenglicol, en presencia, como co-catalizadores, de 0,3% de acetato de zinc y de 0,0023% de titanato de etilenglicol polímero. Se obtiene así un tereftalato de bis-hidroxi-etilo al que se añaden 4,1 ml de fosfato de trifenilo. Se procede a la polimerización calentando la mezcla a 256°C y bajo 0,5 mm de presión de mercurio. Al cabo de 4 1/4 horas de policondensación en estas condiciones, se obtiene un polímero que tiene una viscosidad intrínseca de 0,62l. En un ensayo testigo, en el que no se añade fosfato de trifenilo, se obtiene, al cabo de 2 horas y 10 minutos, un polímero que tiene una viscosidad intrínseca de 0,65.

10

15

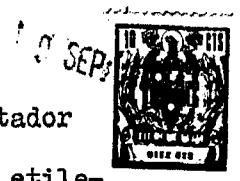
20

Esto ilustra la acción retardadora pronunciada ejercida por los estabilizadores de fósforo en las reacciones de polimerización del tipo de cambio mutuo de ésteres. En oposición a ello, los estabilizadores de fósforo tienen poco efecto sobre las reacciones de polimerización para las cuales la sustancia de la primera etapa se prepara por una reacción de tipo de esterificación, como lo muestra el ejemplo siguiente.

25

30

Ejemplo 5



En un pequeño reactor tubular, provisto de agitador y de salida a vacío se ponen 50 g de tereftalato de etileno polímero de peso molecular bajo preparado como se describe en el ejemplo 2, 0,015 g de trióxido de antimonio y 0,015 g de fosfato de tritolilo en 0,8 ml de éter difenílico. Se calienta y se agita la mezcla, durante 30 minutos, a 250°C y a la presión atmosférica. Se disminuye la presión a 1 mm de Hg en el tubo de reacción, y se eleva la temperatura a 275°C. Al cabo de 1 hora y cuarto, se obtiene un polímero de peso molecular elevado que tiene una viscosidad intrínseca de 0,648. El índice de coloración del polímero es de 2, por comparación con el patrón indicado en la tabla I.

Se procede a un ensayo idéntico, utilizando tereftalato de etileno polímero de bajo peso molecular preparado como se describe en el ejemplo 2, sin añadir fosfato de tritolilo. Al cabo de 2 horas a 275°C y a 1 mm de Hg, se obtiene un polímero que tiene una viscosidad intrínseca de 0,531. Estos ejemplos indican que la adición de un estabilizador de fósforo no hace disminuir la velocidad de polimerización cuando se prepara el producto de la primera etapa según la invención, sino que, en realidad, la aumenta. Ello es contrario a los resultados que se obtienen cuando se añade un fosfato durante la preparación de un poliéster según el procedimiento de cambio mutuo de ésteres tal como se describe en el ejemplo 4.

Se puede proceder a la puesta en práctica del procedimiento de la invención en continuo, operando como en los ejemplos 1, 2 y 3, pero añadiendo los reactivos de manera continua, en lugar de añadirlos por porciones a la

6.9.69



vez, y retirando de modo continuo polímero de peso molecular bajo. Se puede combinar esta operación con una operación de polimerización, realizando así un procedimiento eficaz, económico y continuo para la preparación de poliéster de peso molecular elevado utilizable para la preparación de fibras y de películas. Se hallará la ilustración de ello a continuación.

En el dibujo adjunto, dado únicamente a título de ejemplo, se ha representado en la figura única una instalación para la puesta en práctica en continuo del procedimiento según la invención. Cuando se procede en continuo, y para iniciar la operación, se llena un reactor 1, calentado, a la tercera parte aproximadamente de su capacidad, con tereftalato de polietileno de bajo peso molecular. Se calienta en seguida este polímero de peso molecular bajo hasta una temperatura de 250 a 260°C y se agita lentamente con ayuda de un agitador 2 unido a un eje 3 cuya rotación está dirigida por un motor 4. Se utiliza un depósito 5 para disponer de un aprovisionamiento de ácido tereftálico. Se envía ácido tereftálico desde el depósito 5, con ayuda de un transportador de tornillo 6, y por una canalización 7, hasta el reactor calentado 1. Se utiliza un depósito 8 que contiene el etilenglicol. Se envía etilenglicol, desde el depósito, con ayuda de la válvula de regulación 9, y por una canalización 10, hasta el reactor calentado 1. La admisión de ácido tereftálico y de etilenglicol se hace de manera continua y simultánea, en proporciones casi estequiométricas. Se evapora el agua formada en la reacción de esterificación. El vapor de agua, al mismo tiempo que los vapores de etilenglicol,



pasa a un condensador de reflujo 11 en el cual se produce condensación del etilenglicol, que se devuelve al reactor 1. Se elimina el vapor de agua retirándolo por una canalización 12, en la parte superior del condensador de reflujo 11. Se forma poliéster de peso molecular bajo, que se retira del reactor calentado 1, a un caudal que es casi igual al de introducción de los reactivos en dicho reactor calentado 1, con ayuda de una válvula de regulación 13 y, por una canalización 14, se envía a un reactor de polimerización 15, en una de las extremidades del cual se hace entrar la resina de poliéster de peso molecular bajo que se polimeriza en el curso de su paso a través del reactor, y por otro de cuyos extremos se retira la resina de peso molecular elevado que se forma. El catalizador de polimerización, contenido en un depósito 16, es conducido de modo continuo, por una válvula de regulación 17, y por una canalización 18, hasta el interior del reactor de polimerización 15. El vapor de agua y el glicol liberados en el curso de la reacción de polimerización se retiran del reactor de polimerización a través de un condensador 19 y se envían a una instalación de recuperación del glicol 20, en la cual se recoge el glicol. Se hace funcionar el reactor de polimerización a presión reducida obtenida por un sistema de puesta bajo vacío, no representado, conectado al condensador 19. Se retira resina de poliéster de peso molecular elevado del reactor de polimerización, por una válvula 21, y una canalización 22, y se envía a otro lugar, no representado, donde se puede dejar en reserva o tratarla para formar fibras, películas u otros productos.

9 SEP.



Se ha ilustrado la invención considerando particularmente la utilización de ácido tereftálico y de etilenglicol como reactivos. Se puede poner en práctica igualmente para preparar poliésteres a partir de otros ácidos y de otros glicoles. Por ejemplo, en lugar del ácido tereftálico, se pueden utilizar otros ácidos. Como ejemplos típicos de estos ácidos, se pueden citar el ácido isoftálico, el ácido ortoftálico, el ácido 2,6-naftoico, el ácido hexahidrotereftálico, el ácido p,p'-difenildicarboxílico, el ácido adípico, el ácido sebácico, etc.

Se puede proceder a la puesta en práctica de la invención cuando se trata de preparar poliésteres lineales de tereftalato de glicol o copoliésteres lineales de ácido tereftálico y de otros ácidos dicarboxílicos y otros glicoles. A título de ejemplos típicos de estos ácidos, se pueden citar ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como el ácido isoftálico, el ácido ortoftálico ó el ácido p,p'-difenil dicarboxílico; ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos tales como el ácido tetrahidrotereftálico; así como ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como el ácido oxálico, el ácido succínico, el ácido adípico, el ácido sebácico, etc. Se puede proceder igualmente a la puesta en práctica de la invención para preparar copoliésteres tales como copoliésteres de tereftalato, y en particular copoliésteres que contienen ácido tereftálico como porción principal del constituyente ácido total, es decir copoliésteres que contienen de 90 a 60 moles por ciento de ácido tereftálico con relación al contenido total en constituyente ácido, siendo el resto del constituyente ácido uno o varios de los ácidos citados arriba u otros

9 SEP.



ácidos dicarboxílicos similares.

La invención se presta particularmente bien a la preparación de copoliésteres tereftalato de etileno-
-isofталato de etileno que contienen ácido tereftálico
5 como porción principal del constituyente ácido, tales como los copoliésteres 90/10, 80/20, 70/30 ó 60/40, es decir los copoliésteres que contienen de 90 a 60 moles por ciento de ácido tereftálico con relación al constituyente
10 ácido total, y de 10 a 40 moles por ciento de ácido isofталico, con relación al constituyente ácido total.

Se han dado ejemplos de modos de puesta en práctica de la invención considerando particularmente la utilización de etilenglicol. Se pueden preparar igualmente de modo similar poliésteres de otros glicoles. A título de
15 ejemplos típicos de estos glicoles, se pueden citar los polimetilenglicoles que llevan de 2 a 10 grupos metileno, tales como el etilenglicol, el propilenglicol, el tetrametilenglicol, el hexametilenglicol o el decametilenglicol, los ciclohexanodioles, el ciclohexanodimetanol,
20 el di-beta-hidroxi etoxi benceno, o el 2,2-bis [4(beta-hidroxi etoxi)fenil] propano, u otras variedades de glicoles similares.

Se puede proceder a la puesta en práctica del procedimiento entre amplios límites de temperatura. Es preciso
25 que la temperatura utilizada para la esterificación sea al menos tan alta como la temperatura de fusión de la resina de poliéster de peso molecular bajo, pero que no sea tan alta que haga destilar una fuerte cantidad de glicol, fuera de la mezcla en curso de reacción, en el
30 condensador de reflujo. Es decir que, de un modo apropiado



do, la temperatura puede estar comprendida entre 150 y 300°C aproximadamente, según la temperatura de fusión del polímero de bajo peso molecular, y que es preferible operar entre 220 y 260°C. A temperaturas más elevadas, la relación ácido/glicol es generalmente más alta que la relación ácido/glicol utilizada a las temperaturas inferiores. La relación ácido dicarboxílico/glicol utilizada estará comprendida entre 1/1,05 y 1/1,3 aproximadamente. Cuando se utiliza el ácido tereftálico como reactivo y cuando se procede a la puesta en práctica del procedimiento a 250°C aproximadamente, se puede utilizar una relación ácido tereftálico/glicol de 1/1,05 y obtener resultados satisfactorios. A una temperatura de 230°C aproximadamente, la relación ácido tereftálico/glicol utilizada debe ser, de manera apropiada, de aproximadamente 1/1,3 para garantizar velocidades de reacción razonablemente rápidas.

Se puede proceder a la puesta en práctica del procedimiento cargando en el reactor la mezcla de glicol y de ácido al mismo tiempo que la resina de poliéster de peso molecular bajo, calentando la mezcla hasta fusión de la resina de peso molecular bajo y haciendo reaccionar las sustancias. Sin embargo, es preferible proceder haciendo en primer lugar fundir la resina de peso molecular bajo, haciendo pasar luego el ácido y el glicol y haciéndolos reaccionar. Se puede proceder a la puesta en práctica del procedimiento en continuo o en discontinuo. Para más eficacia y economía en el funcionamiento, es preferible proceder en continuo.

El poliéster lineal de bajo peso molecular utilizado

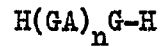


inicialmente como disolvente es un poliéster lineal cuyo grado de polimerización medio se sitúa en los mismos límites que el del producto polímero de bajo peso molecular preparado. Puede tener el mismo grado de polimerización que el producto final, o puede tener un grado de polimerización diferente, es decir que puede tener un grado de polimerización superior o inferior, porque el grado de polimerización del producto final está regulado por las cantidades y las relaciones ácido/glicol añadidas al sistema.

5
10

El grado de polimerización medio, tanto para el poliéster de bajo peso molecular inicial como para el producto de bajo peso molecular preparado, se sitúa entre 3 y 20 y, con preferencia, entre 10 y 20. Las moléculas de poliéster tienen la estructura general:

15



en la cual H es hidrógeno; G es un grupo o un resto de glicol; A es un grupo o un resto de ácido dicarboxílico, y n es un número entero comprendido entre 3 y 20. Así pues, la resina de poliéster de peso molecular bajo tiene un peso molecular medio que se sitúa entre 600 y 4000 aproximadamente. Cuando se procede a la polimerización de esta resina, en discontinuo o en continuo, en presencia de un catalizador de polimerización para formar un polímero de peso molecular elevado, el producto es una resina de poliéster lineal fuertemente polimerizada que tiene una viscosidad intrínseca de 0,40 como mínimo y comprendida generalmente entre 0,50 y 1,20.

20
25
30



5 Se puede preparar el poliéster lineal inicial, de bajo peso molecular, polimerizando el éster bis-glicólico, despolimerizando un poliéster de peso molecular elevado en presencia de glicol, o por cualquier otro procedimiento apropiado.

10 Se ha indicado arriba, que la invención proporciona un procedimiento eficaz, en continuo, para la obtención de resinas de poliéster lineales de peso molecular elevado, es decir de resinas que tienen una viscosidad intrínseca de 0,40 como mínimo y generalmente superior a 0,50. El procedimiento, así como las condiciones de preparación de la resina de peso molecular bajo obtenida en la primera etapa, se ilustran arriba. Se procede a la reacción de condensación o de polimerización, para la preparación de la resina de peso molecular elevado a partir de la resina de peso molecular bajo a temperatura elevada y bajo presión reducida, en presencia de un catalizador de polimerización apropiado, según las técnicas corrientes conocidas. Así, se procede con preferencia a la reacción en ausencia de oxígeno, y, generalmente, en una atmósfera de gas inerte tal como el nitrógeno, etc. Se procede bajo presión reducida, generalmente inferior a 10 mm de Hg y, de un modo general, a o por debajo de 1 mm de Hg y a una temperatura comprendida entre 260 y 290°C, si bien se pueden utilizar otras temperaturas y presiones, según las técnicas conocidas.

30 El procedimiento según la invención presenta numerosas ventajas, tanto de orden técnico como de orden económico. Los ácidos libres son menos costosos que los ésteres dialcohólicos de ácidos, por lo que se pueden lograr



economías considerables utilizando el ácido libre, mientras que los procedimientos según las técnicas anteriores utilizan los ésteres dialcohólicos. No se obtiene sub-producto de alcohol alcohólico inferior y, como el exceso de glicol utilizado se mantiene en un mínimo, la recuperación y las pérdidas de glicol se ven considerablemente reducidas. Las velocidades de reacción son rápidas, y se puede proceder a una reacción completa desde la materia prima hasta el polímero de peso molecular elevado en un período de tiempo tan corto como 3 horas. Además, los poliésteres formados por este procedimiento tienen viscosidades intrínsecas que son un poco más altas que las que se obtienen normalmente por la vía del intercambio mutuo de ésteres. Además de estas ventajas, el poliéster producido puede contener mucho menos residuo de catalizador que las resinas de poliéster formadas por el procedimiento de intercambio mutuo de ésteres. No es necesario catalizador en la reacción de esterificación inicial, aunque, si se desea, se pueden utilizar catalizadores tales como el acetato de zinc, el acetato manganeso o los alcoholatos de metales alcalinos. El único catalizador necesario, de hecho, es un catalizador de polimerización o de condensación que, de modo apropiado, puede ser una sustancia tal como el trióxido de antimonio, el borato de zinc, el litargirio, el acetato de plomo, el óxido de magnesio, u otro catalizador de condensación. Además, se puede, en el curso de la puesta en práctica del procedimiento, añadir estabilizadores tales como fosfatos y fosfitos, y ello sin producir acción perjudicial sobre la reacción de polimerización, lo que es contrario a la acción de estas sustancias

19 SEP.



cuando se utilizan en el procedimiento de cambio mutuo de ésteres.

5 Bien entendido, la invención no se limita a los modos de puesta en práctica representados y descritos, los cuales se han dado únicamente a título de ejemplos.

- N O T A -

10 Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, 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:

15 1.- Un procedimiento de preparación de poliésteres lineales fuertemente polimerizados, caracterizado porque se añaden ácido dicarboxílico libre y un glicol a un poliéster lineal, previamente formado, de bajo peso molecular, y se calienta y se hace reaccionar la mezcla a una temperatura superior a la temperatura de fusión del poliéster lineal de bajo peso molecular, pero inferior a la temperatura de destilación del glicol fuera de dicha mezcla, hasta la formación de un poliéster que tenga un grado medio de polimerización de 3 a 20.

25 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se añaden el ácido dicarboxílico libre y dicho glicol al poliéster lineal, previamente formado, de bajo peso molecular, fundido.

30 3.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se forma una resina de poliéster lineal de bajo peso molecular y, a continuación,

19 SEP 1969



se añaden el ácido dicarboxílico libre y dicho glicol a la resina mencionada.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se añaden el ácido dicarboxílico libre y dicho glicol, en la relación de 1/1,05 a 1/1,03 entre el ácido y el glicol, a dicho poliéster lineal de bajo peso molecular.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se añaden, de forma continua, ácido tereftálico y etilenglicol, en la relación ácido tereftálico/etilenglicol, de 1/1,05 a 1/1,3, a un poliéster de bajo peso molecular, de tereftalato de etilenglicol, calentando a una temperatura superior a la temperatura de fusión del poliéster de bajo peso molecular, pero inferior a la temperatura de destilación del glicol fuera de dicha mezcla, y se retira, de manera continua, una cantidad del poliéster de bajo peso molecular formado, aproximadamente igual a la cantidad de ácido tereftálico y de etilenglicol añadidos.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se añade un catalizador de polimerización a la porción de poliéster de bajo peso molecular retirada, y se procede a la polimerización del poliéster de bajo peso molecular en poliéster de peso molecular elevado, por condensación.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se añade (a) al menos un ácido elegido entre el ácido tereftálico y el ácido isoftálico y (b) etilenglicol, en la relación molar ácido/glicol comprendida entre 1/1,05 y 1/1,3, a un poliéster lineal de



bajo peso molecular, se calienta y se hace reaccionar la mezcla a una temperatura comprendida entre la temperatura de fusión del poliéster lineal de bajo peso molecular y la temperatura a la cual destina el glicol fuera de la mezcla a la presión atmosférica, se añade un catalizador de polimerización por condensación, después se calienta y se hace reaccionar la mezcla a una temperatura comprendida entre 265 y 280°C, bajo una presión de aproximadamente 1 mm. de mercurio, hasta que se forme un poliéster lineal de peso molecular elevado.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se utiliza una mezcla de ácido tereftálico y ácido isoftálico, en la cual el ácido tereftálico representa el 90% de la mezcla y el ácido isoftálico representa el 10% de la mezcla.

9.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se añade una cantidad estabilizante de un estabilizante de fósforo al poliéster lineal de bajo peso molecular y, a continuación, se procede a la condensación del poliéster lineal de bajo peso molecular, para formar un poliéster lineal de peso molecular elevado.

10.- Un procedimiento de preparación de poliésteres lineales fuertemente polimerizados.

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 veinte y cuatro hojas escritas

a máquina por una sola cara.

9 SEP. 1969

9 SEP.



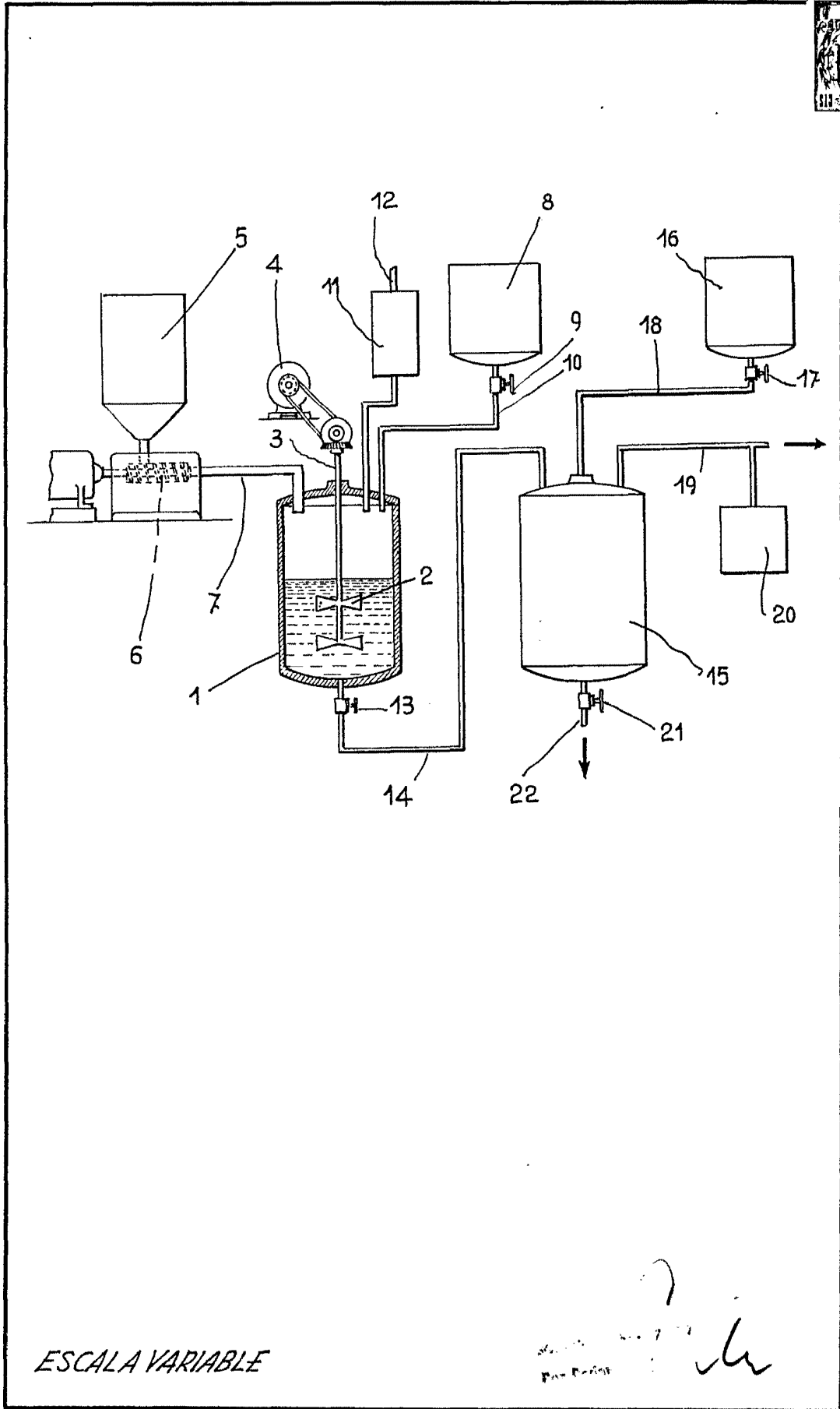
Madrid,

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poderes

6.9.69

A.F.A.



ESCALA VARIABLE

Handwritten signature and text at the bottom right of the diagram area.