

P.- 44.491

6641-SP.

378506

378506

ACION TECNICA

ACION C

CLAS. C08

SUBCLASE G

**Memoria descriptiva**

13 ABR



para solicitar PATENTE de INVENCION

por 20 años

a nombre de THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY,

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 1144 East Market Street, Akron, Ohio, Es-  
tados Unidos de América,

por: "UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA PREPARAR POLIESTERES -  
LINEALES". (Clase Internacional C08g).

---

378506

13



La presente invención se relaciona con un -  
procedimiento mejorado para preparar poliésteres lineales.  
Más particularmente, la presente invención se relaciona -  
con una mejora en un procedimiento para preparar poliés-  
5 teres lineales de alto peso molecular utilizando el ácido  
libre y el glicol libre como materiales de partida.

De acuerdo con la técnica anterior, se puede  
preparar un poliéster de un ácido dicarboxílico y un gli-  
col haciendo reaccionar el ácido y el glicol. Con frecuen-  
10 cia, estas reacciones de esterificación son demasiado len-  
tas para resultar atractivas en procedimientos comercia-  
les. Por ejemplo, se sabe que las reacciones de ácido -  
tereftálico y glicol etilénico son lentas y requieren -  
tiempo. En la patente norteamericana núm. 2.465.319 se -  
15 menciona que la reacción requiere 18 a 72 hr. para com-  
pletarse.

Una de las finalidades de la presente inven-  
ción es proveer un procedimiento mejorado para hacer reac-  
cionar ácidos dicarboxílicos y glicoles libres. Otra fina-  
20 lidad es proveer un procedimiento en el cual se reduce -  
el tiempo de la reacción de esterificación y se reduce -  
el contenido de éter de resina de poliéster lineal de al-  
to peso molecular que se produce a partir de los produc-  
tos de esterificación. Una finalidad particular de la pre-  
25 sente invención es proveer un catalizador que acelera la -  
reacción de glicol etilénico y ácido tereftálico. Otras -  
finalidades surgirán más adelante, a medida que avance la  
descripción de la presente invención.

De acuerdo con la presente invención, se ha -

378500

18



comprobado que se puede acelerar las reacciones de esterificación y que se puede preparar resinas de poliéster que tienen un bajo contenido de éter y puntos elevados de fusión, haciendo reaccionar un ácido dicarboxílico libre y un glicol empleando bajas relaciones entre glicol y ácido libre en presencia de un catalizador elegido del grupo que consiste en sales de ácido carboxílico orgánico de titanio, sales de ácido carboxílico orgánico de circonio,  $\beta$ -dicetonatos de titanio,  $\beta$ -dicetonatos de circonio, óxidos orgánicos de titanio, y óxidos orgánicos de circonio. Se lleva también a cabo el procedimiento utilizando poliéster de bajo peso molecular como medio solvente. Además de proveer resinas que tienen mejores propiedades, el procedimiento de la presente invención produce polímero con tiempos más breves de reacción que los procedimientos de la técnica anterior.

Se puede operar ventajosamente el presente procedimiento como un procedimiento continuo, haciendo reaccionar continuamente un ácido dicarboxílico libre y un glicol en presencia de una cantidad catalítica de un catalizador de la presente invención a una presión de aproximadamente 0,703 a 70,3 kg/cm<sup>2</sup>. con desprendimiento de agua. De preferencia se lleva a cabo el procedimiento continuo en presencia de aproximadamente 0,5 a 2,0 partes de poliéster fundido de bajo peso molecular por cada parte de ácido dicarboxílico y haciendo reaccionar la mezcla bajo presión con desprendimiento de agua de manera de producir un poliéster lineal de bajo peso molecular que tiene un

378506

13



grado de polimerización de aproximadamente 1,4 a 20, y polimerizando entonces la resina de poliéster de bajo peso molecular bajo presión reducida con desprendimiento de glicol hasta una resina de poliéster de alto peso molecular. En  
5 estos casos, se puede producir continuamente poliésteres lineales de alto peso molecular introduciendo continuamente ácido dicarboxílico libre y glicol en un reactor que contiene resina de bajo peso molecular y retirando la resina resultante de bajo peso molecular e introduciéndola  
10 en un aparato de polimerización continua y polimerizándola continuamente a resina de alto peso molecular y retirando del aparato de polimerización la resina de poliéster lineal de alto peso molecular.

Se puede operar también el presente procedimiento como un procedimiento por tandas, agregando un ácido dicarboxílico libre, glicol y un catalizador de la presente  
15 invención, a un reactor y haciendo reaccionar la mezcla bajo presión con desprendimiento de agua. De preferencia se lleva a cabo el procedimiento agregando un ácido dicarboxílico libre, glicol y un catalizador de la presente  
20 invención, a una cantidad de aproximadamente 0,5 a 2,0 partes en peso, en base al ácido dicarboxílico, de una resina fundida de poliéster lineal de bajo peso molecular en un reactor y haciendo reaccionar la mezcla bajo presión con desprendimiento de agua para producir un poliéster lineal de  
25 bajo peso molecular que tiene un grado término medio de polimerización de aproximadamente 1,4 a 20, y polimerizando entonces la resina de bajo peso molecular bajo presión reducida con desprendimiento de glicol a una resina de polies-

378506

13



ter de alto peso molecular.

En la producción de resinas de poliéster de -  
- alto peso molecular, un exceso de glicol, como así -  
también períodos prolongados de reacción, contribuyen a -  
5 la formación de glicol dietilénico y éteres similares que,  
a menos que se los separe, llegan a formar parte de la ca-  
dena de polímero, introduciendo así ligaduras éter inde -  
seables en el polímero final. Estas ligaduras éter refle-  
jan propiedades indeseables en el poliéster.

10 El tiempo de reacción indicado en esta des -  
cripción es una medida del tiempo que transcurre desde que  
la temperatura de la tanda alcanza 230°C hasta que la tem-  
peratura de cabeza del reactor disminuye a 125°C. La dis -  
minución de la temperatura de cabeza se produce cuando se  
15 reduce sustancialmente la cantidad de agua desprendida. Es-  
to constituye una medida conveniente del tiempo necesario -  
para la esterificación.

La composición del producto de reacción del -  
ácido dicarboxílico y glicol depende de la relación entre  
20 glicol y ácido que se utiliza inicialmente y de esto depen-  
de también el grado hasta el cual se completa la reacción.  
En general, cuando la relación entre glicol y ácido es menor  
de aproximadamente 2:1, no se favorece la formación de -  
tereftalato de bis ( $\beta$ -hidroxietilo), cuando se usa ácido  
25 tereftálico. Además es importante la relación entre glicol  
y ácido cuando no se usa polímero de bajo peso molecular, -  
debido a la insolubilidad del ácido en el glicol y las di-  
ficultades en la reacción cuando se emplea bajas relaciones  
entre glicol y ácido. Cuando la relación molar es menor de -



2:1, las formaciones predominantes son dímeros, trímeros, tetrameros y pentámeros.

En esta descripción, todas las referencias a partes son en peso a menos que se indique lo contrario.

5 Los Ejemplos 1 a 8 ilustran el efecto de un catalizador de la presente invención en la reacción entre ácido tereftálico y glicol etilénico sin que esté presente - polímero de bajo peso molecular.

#### EJEMPLO 1

10 En un recipiente de reacción y con agitación constante se calienta hasta aproximadamente 260°C. una lechada de 1 mol de ácido tereftálico y 8 moles de glicol etilénico. Se somete el reactor a presión a 2,81 kg/cm<sup>2</sup>. con presión de nitrógeno. Se separa continuamente el agua que produce  
15 la reacción, mediante una columna de destilación fraccionada, hasta que queda completa la reacción de esterificación. Se reduce entonces la presión en el recipiente hasta 1 atmósfera y se agrega 0,025% en peso de catalizador - trióxido de antimonio (en base al ácido tereftálico). Se  
20 somete entonces la mezcla de reacción a una presión reducida de 0,5 mm. de Hg y una temperatura de 280°C. Se descarga el producto del reactor con una viscosidad intrínseca de 0,62. El producto tereftalato de polietileno posee un punto de fusión de 230,4°C con un contenido de éter de  
25 13,2 moles %.

#### EJEMPLO 2

Se repite la reacción del Ejemplo 1 utilizando - 0,05 % en peso de octilen glicolato de titanio (en base al ácido tereftálico) como catalizador para la reacción -

378506

13



de esterificación. En la Tabla I se indica los resultados.

EJEMPLO 3

Se repite la reacción del Ejemplo 1, con la -  
 excepción de que se reduce la relación entre glicol etilé-  
 nico y ácido tereftálico a 2,5. Se indica los resultados -  
 5 en la Tabla I.

EJEMPLO 4.

Se repite la reacción del Ejemplo 1 utilizando  
 una relación molar entre glicol etilénico y ácido tereftá-  
 lico de 2,5:1 y usando 0,05% en peso de octilen glicolato  
 10 de titanio, en base al ácido tereftálico, como catalizador  
 para la reacción de esterificación. En la Tabla I se indi-  
 ca los resultados.

Los datos de los precedentes Ejemplos 1 a 4 -  
 15 están tabulados en la Tabla I para poder realizar compara-  
 ciones entre tablas de datos.

TABLA I

Ejem- plo.	Catalizador	% en GE/ATF peso	GE/ATF MOL/MOL	p.f. °C.	Contenido de éter(1) moles %	I.V.	Tiempo de reacción
1	Nada	-	8/1	230,4	13,2	0,62	116
2	Octilen glico- lato de titanio	0,05	8/1	246	8,0	0,62	66
3	Nada	-	2,5/1	247	7,6	0,62	133
4	Octilen glicola- to de titanio.	0,05	2,5/1	254	5,30	0,62	71

(1) Se determina el contenido de éter en base a la depresión  
 25 del punto de fusión del poliéster. Por ejemplo, cada mol  
 por ciento de éter representa una depresión de 3°C. del  
 punto de fusión. El tereftalato de polietileno tiene -  
 un punto de fusión cristalino que es muy próximo a -  
 270°C.-

La Tabla I muestra la mejora del contenido de éter y del tiempo de reacción que se logra cuando se usa el catalizador de la presente invención en el procedimiento de hacer reaccionar glicol etilénico y ácido tereftálico. Los precedentes resultados demuestran también que la disminución de la relación entre glicol etilénico y ácido tereftálico hace que el punto de fusión del producto aumente mientras disminuye el contenido de éter.

#### EJEMPLOS 5 a 8

Se lleva a cabo la reacción de esterificación y las reaccionar de policondensación en la misma manera que en el Ejemplo 4, con la excepción de que se varía la cantidad de catalizador octilen glicolato de titanio. Se compara estos resultados con los obtenidos en los Ejemplos 3 y 4 y se los resumen en la Tabla II.

#### TABLA II

#### Efecto de la Concentración de Octilen Glicolato de Titanio

<u>Ejem- plo.</u>	<u>Catalizador</u>	<u>% en GE/ATF peso</u>	<u>Mol/Mol</u>	<u>p.f. °C.</u>	<u>Contenido de éter moles %.</u>	<u>I.V.</u>	<u>Tiempo de reacción.</u>
3	Nada	-	2,5/1	247	7,6	0,62	133
5	Octilen glico lato de tita- nio.	0,001	2,5/1	251	6,3	0,62	122
6	"	0,005	2,5/1	253	5,6	0,62	115
7	"	0,010	2,5/1	254	5,3	0,62	96
4	"	0,050	2,5/1	254	5,3	0,62	71
8	"	0,1000	2,5/1	254	5,3	0,62	68

Estos datos demuestran que el aumento de la concentración de catalizador desde 0 hasta 0,05% en peso causa

378506



una disminución del tiempo de reacción de 62 min.

Los Ejemplos 9 a 22 muestran la mejora que -  
se obtiene mediante el uso de la combinación de los cata-  
lizadores de la presente invención con el solvente de po-  
límero de bajo peso molecular en el procedimiento de la -  
5 presente invención.

EJEMPLOS 9 a 22

A un recipiente de reacción que contiene -  
polímero de bajo peso molecular se agrega ácido tereftá -  
lico, glicol etilénico y 0,05% en peso del catalizador -  
10 indicado en la Tabla III en base al ácido tereftálico. La  
relación entre glicol etilénico y ácido tereftálico es -  
1,2 moles de glicol etilénico por cada 1,0 mol de ácido -  
tereftálico. La relación entre ácido tereftálico y polí-  
15 mero de bajo peso molecular es 1,0 parte de ácido tereftálico por cada 1,2 partes de polímero de poliéster de -  
bajo peso molecular. Se agita la mezcla de reacción y -  
se la calienta hasta aproximadamente 260°C bajo una pre-  
sión de nitrógeno de 2,81 kg/cm<sup>2</sup>. Se separa continuamente  
20 el agua, que se produce en la reacción, con respecto a la  
mezcla de reacción mediante una columna de destilación -  
fraccionada. Después de completarse la reacción de esterifi-  
cación, se reduce la presión de nitrógeno a 1 atmósfera  
y se agrega 0,025% en peso de catalizador trióxido de -  
25 antimonio (en base al ácido tereftálico). Se somete enton-  
ces la mezcla de reacción a presión reducida de 0,5 mm. -  
de Hg y una temperatura de 260 a 280°C. Se descarga el -  
producto para la viscosidad intrínseca deseada. La Tabla  
III resume los resultados obtenidos.

201 378506



TABLA III

Ejem- plo.	Fórmula del Catalizador	p.f. °C.	Contenido de éter, moles %	I.V.	Tiempo de reacción (min.)
	Nada	260	3,3	0,62	97
5	Octilen glicolato de ti- tanio.	264	2,0	0,62	73
	Butilato de titanio	263	2,3	0,62	75
	Isopropilato de titanio	263	2,3	0,62	75
	Acetilacetato de tita- nio (II)	262	2,6	0,62	77
10	Acetilacetato de tita- nio (III)	263	2,3	0,62	76
	Benzoilacetato de tita- nio.	263	2,3	0,62	78
	Titanato de cresilo	263	2,3	0,62	78
	Octilen glicolato de cir- conio	263	2,3	0,62	87
15	Butilato de circonio	263	2,3	0,62	89
	Circonato de cresilo	262	2,6	0,62	89
	Acetilacetato de cir- conio.	262	2,6	0,62	89
	Benzoilacetato de cir- conio	262	2,6	0,62	89
20	Acetato de circonio.	263	2,3	0,62	87

Los Ejemplos 23 a 27 ilustran el efecto de cata-  
lizadores cuando se sustituye el polímero de bajo peso mole-  
cular por bis (2-hidroxietil) tereftalato.

25

EJEMPLOS 23 a 27

Se sigue el procedimiento de los Ejemplos 9 a  
22, con la excepción de que se usa tereftalato de bis(2-  
hidroxietilo) en vez de polímero de bajo peso molecular.-  
La relación entre ácido tereftálico y tereftalato de bis-  
(2-hidroxietilo) es 1,0 parte de ácido tereftálico por cada

8.4.70.

378506



1,2 partes de tereftalato de bis(2-hidroxiétilo). En la -  
 Tabla IV de resumen estos resultados. Existe una marcada  
 diferencia del punto de fusión y contenido de éter del -  
 producto de poliéster en comparación con los productos obte-  
 nidos en presencia de polímero de bajo peso molecular.

TABLA IV

Ejem- plo.	Fórmula del Catalizador	p.f. °C.	Contenido de éter, moles %	I.V.	Tiempo de reacción (min.)
23	Nada	258	4,3	0,62	95
24	Octilen glicolato de titanio	260	3,3	0,62	71
25	Acetilacetato de - titanio	259	3,6	0,62	73
26	Acetilacetato de - circonio	258	4,0	0,62	89
27	Acetato de circonio.	259	3,6	0,62	88

En los siguientes Ejemplos 28 a 31, se utiliza  
 el mismo procedimiento que en el Ejemplo 9 al Ejemplo 22, -  
 con excepción de que se utiliza diversas cantidades de cata-  
 lizador octilen glicolato de titanio según se indica en la -  
 Tabla V, ilustrando así el efecto de diversas cantidades de  
 catalizador en el procedimiento de la presente invención.

TABLA V

Efecto de la Concentración del Catalizador

Ejem- plo.	Octilen glicolato de ti- tanio % en peso.	p.f. °C.	Contenido de éter, moles %	I.V.	Tiempo de reacción (min.)
9	Nada	260	3,3	0,62	97
28	0,001	262	2,6	0,62	94
29	0,005	263	2,3	0,62	92
30	0,010	264	2,0	0,62	86

578506



10	0,050	264	2,0	0,62	73
31	0,100	264	2,0	0,62	70

5 Estos datos demuestran que el uso de poliésteres de bajo peso molecular como solvente en la reacción con ácido tereftalático y glicol etilénico, eleva significativamente el punto de fusión del producto final acompañado por una reducción del tiempo de reacción.

10 En los siguientes Ejemplos 32 a 41, se sigue el mismo procedimiento utilizado en los Ejemplos 9 a 22 con la excepción de que se agrega al polímero de bajo peso molecular 0,05% en peso de los óxidos indicados de metal alcalino, óxidos de metal alcalinotérreo, sales de metal alcalino de ácidos carboxílicos orgánicos, sales de metal alcalinotérreo de ácidos carboxílicos orgánicos, óxidos orgánicos de metales alcalinos, óxidos orgánicos de metales alcalinotérreo, silicato de metal alcalino y compuestos de silicato de metal alcalinotérreo, en base al ácido tereftalico, juntamente con el glicol etilénico, el ácido tereftalico y 0,05% en peso de octilen glicolato de titanio.

20

EJEMPLOS 32 a 41

Ejemplo	Fórmula del Catalizador.	p.f. °C	Contenido de éter, moles %	I.V.
10	Nada	264	2,0	0,62
32	Na <sub>2</sub> O	265	1,7	0,62
25 33	NaOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	266	1,3	0,62
34	NaOCH <sub>3</sub>	266	1,3	0,62
35	NaOOCCH <sub>3</sub>	266	1,3	0,62
36	Na <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub>	265	1,7	0,62

378506



5	37	CaO	265	1,7	0,62
	38	Ca(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	266	1,3	0,62
	39	Ca(OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	266	1,2	0,62
	40	CaSiO <sub>3</sub>	265	1,7	0,62
	41	KOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOK	266	1,3	0,62

De acuerdo con los precedentes ejemplos, resulta evidente que la adición de los precedentes catalizadores eleva el punto de fusión de los productos finales acompañado por una reducción del contenido de éter.

10 Se comprueba que los compuestos de órgano - fósforo tales como fosfito de trifenilo, difosfito de trietileno, fosfonito de difenil fenilo, fosfato de tricresilo y fosfonato de difenil fenilo mejoran la calidad de los productos de poliéster que tienen puntos más altos de fusión y menor contenido de éter. Los Ejemplos 42 a 45 -  
15 ilustran estas mejoras según se indica en la Tabla VI.

#### EJEMPLOS 42 a 45

20 Se sigue el mismo procedimiento que en los Ejemplos 9 a 22, con la excepción de que al polímero de bajo peso molecular se agrega 0,05% en peso de los compuestos de órgano fósforo indicados, en base al ácido tereftálico, juntamente con el glicol etilénico, el ácido tereftálico y 0,05% en peso de octilen glicolato de titanio y catalizadores acetato de sodio.

25



TABLA VI

## Efecto del Estabilizador de Organo fósforo

Ejemplo	Fórmula del Estabilizador	% en peso	p.f. °C.	Contenido de éster, moles %	I.V.
35	Nada		266	1,3	0,62
42	$P(OC_6H_5)_3$	0,05	268	0,6	0,62
43	$(C_6H_5)P(OC_6H_5)_2$	0,05	268	0,6	0,62
44	$P(OC_7H_7)_3$	0,05	267	1,0	0,62
	0				
45	$(C_6H_5)P(OC_6H_5)_2$	0,05	268	0,6	0,62
	0				

Se ha ilustrado particularmente la presente invención con respecto al uso de ácido tereftálico y glicol etilénico como reactivos. Se la puede utilizar también para preparar poliésteres a partir de otros ácidos y otros glicoles. Por ejemplo, la presente invención es aplicable a la preparación de poliésteres y copoliésteres de diversos ácidos dicarboxílicos y diversos glicoles. Ejemplos representativos de ácidos que se pueden utilizar son ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido isoftálico, ácido ortoftálico, ácido p,p'-difenil dicarboxílico y ácido 2,6-naftálico; ácidos dicarboxílicos ciclo alifáticos tales como ácido hexahidrotereftálico; y ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido succínico, ácido adípico, ácido sebásico, etc. En una manera similar se puede preparar también poliésteres de otros glicoles. Ejemplos representativos de estos glicoles son los glicoles polimetilénicos que tienen 2 a 10 grupos metileno tales como glicol etilénico, glicol propilénico, glicol tetrametilénico, glicol tetrametilénico, glicol hexametilénico y glicol decameti-

378506



lénico, los ciclohexano dioles, ciclohexano dimetanol, -  
di- $\beta$ -hidroxietoxibenceno, y 2,2-bis [4-( $\beta$ -hidroxietoxi)  
fenil] propano, y variedades similares de glicoles.

5 Se puede usar la presente invención para -  
preparar copoliésteres haciendo reaccionar uno o más áci -  
dos con uno o más glicoles. La presente invención es espe -  
cialmente apropiada para la preparación de copoliésteres -  
de ácido tereftálico tales como los copoliésteres de te -  
reftalato de etileno-isoftalato de etileno que contienen -  
10 ácido tereftálico como porción principal del componente -  
ácido, como por ejemplo copoliésteres 90/10, 80/20, 70/30  
y 60/40, o sea aquellos copoliésteres que contienen 90 a -  
60 moles % de ácido tereftálico en base al componente áci -  
do total, y 10 a 40 moles % de ácido isoftálico en base al  
15 componente ácido total.

Se puede operar este procedimiento sobre  
una amplia gama de temperaturas. La temperatura utilizada  
para la reacción de esterificación será aproximadamente -  
150 a 300°C. Cuando se usa resina de poliéster de bajo -  
20 peso molecular, la temperatura utilizada deberá ser por -  
lo menos tan alta como la temperatura de fusión de la re -  
sina de poliéster de bajo peso molecular que se utiliza, -  
pero no deberá ser tan alta como para que se produzca una  
magnitud grande de degeneración con una resultante dis -  
25 minución de las propiedades deseables. Por lo tanto, con -  
venientemente la temperatura puede ser aproximadamente 150  
a 300°C, de acuerdo con la temperatura de fusión del po -  
límero inferior utilizado, y de preferencia se opera en la

378506



gama de 210 a 280°C. La relación entre moles de glicol y -  
moles de ácido dicarboxílico que se utiliza, estará compren-  
dida en la gama de aproximadamente 15:1 a 1,05:1, y de pre-  
ferencia 5:1 a 1,2:1. Cuando se usa polímero de bajo peso -  
5 molecular, la relación entre moles de glicol y moles de -  
ácido dicarboxílico que se utiliza estará comprendida en -  
la gama de aproximadamente 1,7:1 a 1,05:1. Cuando se emplea  
ácido tereftálico como reactivo, y se opera el procedimien-  
to aproximadamente a 260°C, la relación entre glicol y áci-  
10 do tereftálico puede ser cualquier relación en la gama -  
mencionada más arriba y se obtiene resultados satisfacto -  
rios.

Puede variar ampliamente la presión utili -  
zada para la reacción de esterificación. Por lo tanto se -  
15 puede utilizar presiones subatmosféricas, atmosféricas y -  
superatmosféricas. En general, la presión para la reacción  
de esterificación será por lo menos tan alta como la pre -  
sión de vapor del glicol más volátil en la mezcla de reac-  
ción a la temperatura utilizada. La presión puede ser con-  
20 venientemente hasta aproximadamente 70,3 kg/cm<sup>2</sup>. y de pre-  
ferencia estará comprendida en la gama de 0,703 a 7,03 kg/  
cm<sup>2</sup>. Se puede alcanzar la presión mediante la admisión de  
un gas inerte, pero se puede alcanzar también la presión-  
autógenamente. Un gas inerte es un gas que en general es -  
25 resistentes a la acción química. Estos gases incluyen ni-  
trógeno, neón, helio, argón, criptón y xenón. El uso de -  
un gas inerte tal como nitrógeno podrá utilizarse con ven-  
taja para alcanzar con rapidez cualquier presión deseada.

378506

13



5 Una particularidad de la presente invención -  
es el uso de un catalizador con polímero de bajo peso mole-  
cular como solvente para la reacción del ácido y el glicol.  
Sin embargo, se puede llevar a cabo la reacción sin el po -  
límero de bajo peso molecular, como así también con más de  
un catalizador. Según es usual con los catalizadores, la -  
cantidad utilizada es en general pequeña, aunque se los pue-  
de usar sobre una amplia gama de concentraciones. En general,  
10 en el caso del compuesto de catalizador titanio o circonio -  
solamente, la cantidad utilizada estará comprendida en la -  
gama de aproximadamente 0,001 a 0,100% en peso en base al -  
ácido tereftálico. Se prefiere el uso de aproximadamente -  
0,01 a 0,05% en peso de catalizador.

15 En general, en el caso de los catalizadores  
indicados en los Ejemplos 32 a 41, utilizados además de -  
los compuestos de catalizador circonio o titanio menciona-  
dos más arriba, la cantidad utilizada estará comprendida -  
en la gama de aproximadamente 0,001 a 0,100% en peso en -  
base al ácido tereftálico. Se prefiere el uso de aproxi -  
20 madamente 0,01 a 0,05% en peso.

De preferencia, se puede llevar a cabo el -  
procedimiento introduciendo en el recipiente de reacción -  
una mezcla de glicol y ácido juntamente con la resina de -  
poliéster de bajo peso molecular y el catalizador, y calen-  
25 tando la mezcla hasta que se funde la resina de bajo peso -  
molecular y reaccionan los materiales. Se lleva mejor a -  
cabo esta forma preferida de poner en práctica la presente  
invención, fundiendo primeramente la resina de bajo peso -

378506

13



molecular y haciéndola pasar entonces al ácido, glicol y -  
catalizador, y haciéndolos reaccionar. Se puede operar el -  
procedimiento como un procedimiento por tandas o como un -  
procedimiento continuo. Por razones de eficacia y economía  
5 de operación se prefiere trabajar como procedimiento conti-  
nuo.

Al operar el procedimiento, la relación entre  
moles de polímero de bajo peso molecular y moles de ácido -  
dicarboxílico puede estar comprendida en la gama de 1,7:1  
10 a 1,05:1 según se describe en la patente francesa nº. -  
1.381.018.

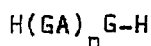
El poliéster lineal de bajo peso molecular v-  
inicialmente utilizado como solvente es un poliéster lineal  
que tiene un grado término medio de polimerización compren -  
15 dido en la gama de aproximadamente 1,4 a 20. Puede tener -  
el mismo grado de polimerización que el producto final o  
puede tener un diferente grado de polimerización; es decir,  
puede tener un grado más alto o más bajo de polimerización  
debido a que se regula el grado de polimerización del pro-  
20 ducto final mediante las cantidades de ácido y glicol, y -  
las relaciones entre ácido y glicol, que se agregan al sis-  
tema. El poliéster lineal de bajo peso molecular inicial-  
mente utilizado como solvente estará por lo general com -  
puesto por unidades derivadas de la misma clase de ácido y  
25 glicol que los que se hacen reaccionar en mezcla con el po-  
liéster de bajo peso molecular. Sin embargo, si así fuera  
conveniente, puede estar compuesto por unidades derivadas  
de ácidos y/o glicoles que son diferentes de los que se -

578500



hacen reaccionar en mezcla con el mismo.

El grado término medio de polimerización, tanto para el poliéster inicial de bajo peso molecular como para el producto de bajo peso molecular, así producido, está comprendido en la gama de 1,4 a 20 y de preferencia 1,6 a 5. Las moléculas de poliéster tienen la estructura general:



donde H es hidrógeno; G es una unidad o residuo glicol; A es una unidad o residuo ácido dicarboxílico, y n es un número de 1,4 a 20. En consecuencia, la resina de poliéster de bajo peso molecular tiene un peso molecular término medio de aproximadamente 300 a 2000. Cuando se polimeriza esta resina, ya sea mediante un procedimiento por tandas o un procedimiento continuo, en presencia de un catalizador de polimerización para formar un polímero superior; el producto es una resina de poliéster lineal altamente polímero que tiene una viscosidad intrínseca de por lo menos 0,40, y en general en la gama de 0,50 a 1,20.

Se puede preparar el poliéster lineal inicial de bajo peso molecular polimerizando el bis glicol éster, o mediante cualquier otro método apropiado.

Se lleva a cabo la reacción de condensación o polimerización, para la preparación de resina de alto peso molecular a partir de la resina de bajo peso molecular, a una temperatura elevada bajo presión reducida en presencia de un catalizador apropiado de polimerización de acuerdo con las técnicas conocidas usuales. Por consiguiente, se

378506



lleva de preferencia a cabo la reacción en ausencia de oxígeno, por lo general en una atmósfera de un gas inerte tal como nitrógeno o similares. Se la lleva a cabo bajo presión reducida, en general por debajo de 10 mm. de Hg, y comúnmente a una presión de 1 mm. de Hg o menos y a una temperatura comprendida en la gama de 265 a 290°C, aunque se puede utilizar otras presiones y temperaturas, de acuerdo con las prácticas conocidas.

El procedimiento de la presente invención ofrece muchas ventajas, tanto técnicas como económicas. Los ácidos libres son menos costosos que los ésteres dialquílicos de ácidos, de manera que se puede realizar considerables economías mediante el uso del ácido libre cuando los procedimientos de la técnica anterior utilizan los ésteres dialquílicos. No hay subproducto de alcohol alquílico inferior y, puesto que se mantiene al mínimo el exceso de glicol utilizado, se reducen considerablemente los gastos de recuperación y pérdidas de glicol. Las relaciones de esterificación son rápidas, llevándose a cabo una esterificación completa en un tiempo tan breve como 1 1/2 hr. Además, los poliésteres formados mediante este método tienen puntos de fusión que son un poco más elevados que los normalmente obtenidos mediante la línea de intercambio de éster o aquellos en los cuales se emplea tereftalato de bis(hidroxietilo).

Se define la viscosidad intrínseca como:

$$\text{límite } \frac{\ln(\eta_r)}{c}$$

a medida que  $c$  se aproxima cero, en que  $\eta_r$  es la viscosi-

378506



dad de una solución diluida de la resina en una mezcla -  
solvente fenol/tetraclorotano 60/40, dividida por la vis -  
cosidad de la mezcla solvente en las mismas unidades y a  
la misma temperatura. Para las viscosidades intrínsecas  
5 indicadas en esta descripción, se disuelve una muestra -  
suficiente de cada resina en la mezcla solvente de modo -  
de formar una solución que tiene una concentración de re -  
sina de aproximadamente 0,4 g por cada 100 cm<sup>3</sup> de solución.  
Se mide el tiempo de fluidez de cada solución y del sol -  
10 vente en un viscosímetro Ubbelohde N<sup>o</sup>. 1 a 30,0<sup>o</sup> C, y se -  
utiliza estos tiempos en las respectivas viscosidades en  
la precedente ecuación.

Según se ilustra en los ejemplos, los ca -  
talizadores de la presente invención son sales de ácido -  
15 carboxílico orgánico de titanio, sales de ácido carboxf -  
lico orgánico de circonio,  $\beta$ -dicetonatos de titanio, -  
 $\beta$  - dicetonatos de circonio, óxidos orgánicos de titanio y  
óxidos orgánicos de circonio. Ejemplos representativos de  
ácidos carboxílicos orgánicos son ácido fórmico, ácido -  
20 acético, ácido propiónico, ácido caprónico, ácido 2-etil -  
hexílico, ácido caprílico, ácido glicólico, ácido láctico,  
ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido -  
adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azeláico, -  
ácido sebásico, ácido maléico, ácido benzoico, ácido tolúí -  
25 co, ácido ciclohexílico y ácido nicotínico. Ejemplos re -  
presentativos de  $\beta$  - dicetonatos son acetil acetonato, -  
propionil acetonato y benzoil acetonato. Ejemplos repre -  
sentativos de óxidos orgánicos son metóxido, etóxido, pro-

378506

73



póxido, butóxido, 2-etilhexóxido, octóxido, óxido de glicol etilénico, óxido de glicol butilénico, óxido de glicol octilénico, óxido de glicol propilénico, óxido de ciclohexilo, óxido de ciclohexilen dimetileno, óxido de ciclohexilmetileno, óxido de fenilo, óxido de tolilo y óxido de cresilo. Ejemplos representativos de catalizadores son octilenglicolato de titanio, butilato de titanio, isopropilato de titanio, acetil acetato de titanio, benzoil acetato de titanio, titanato de cresilo, octilen glicolato de circonio, butilato de circonio, bipyridil circonio, acetil acetato de circonio, benzoil acetato de circonio y acetato de circonio. Se utiliza estos catalizadores en pequeñas cantidades, en general en la gama de aproximadamente 0,001 a 0,100% en peso en base al ácido tereftálico. Se prefiere el uso de aproximadamente 0,01 a 0,05% en peso de catalizador en base al ácido tereftálico.

Se puede derivar los óxidos orgánicos de alcoholes, glicoles o compuestos hidroxilados aromáticos que tienen un hidrógeno retirado del radical hidroxilo. En el caso del glicol, se puede separar dos hidrógenos de los dos grupos -OH para formar un bióxido.

La presencia, además de los catalizadores mencionados más arriba, de una cantidad catalítica de óxidos de metal alcalino, óxidos de metal alcalinotérreo, sales de metal alcalino de ácidos carboxílicos orgánicos, sales de metal alcalinotérreo de ácidos carboxílicos orgánicos, óxidos orgánicos de metales alcalinos, óxidos orgánicos de metales alcalinotérreos, silicatos de metal alcalino o

378506 T3A



5 silicatos de metal alcalinotérreo, ya se que se los use -  
con el polímero de bajo peso molecular o sin el mismo, -  
causa una reducción adicional del contenido de éter y -  
aumenta al punto de fusión. La cantidad utilizada será -  
pequeña, por lo general en la gama de aproximadamente 0,001  
a 0,100% en peso en base al ácido tereftálico. Se prefie-  
re el uso de aproximadamente 0,01 a 0,05% en peso.

10 Comúnmente se utiliza un catalizador conven-  
cional de polimerización en la reacción de condensación. -  
Por consiguiente, se puede utilizar compuestos de antimo-  
nio solubles en glicol, tales como trióxido de antimonio  
y glicolato de antimonio, como catalizador de polimeri -  
zación, como así también plomo soluble en glicol y com -  
puestos de titanio.

15 Las ventajas del procedimiento de la presen-  
te invención son tanto técnicas como económicas. Los áci-  
dos libres son menos costosos que los ésteres dialquíli -  
cos de ácidos, de modo que se puede lograr considerables -  
economías mediante el uso del ácido libre mientras que -  
20 los procedimientos de la técnica anterior utilizan los -  
ésteres dialquílicos. No hay subproducto de alcohol al -  
quílico inferior y, puesto que se mantiene a un mínimo el  
exceso de glicol utilizado, se reducen considerablemente  
los gastos de recuperación y pérdidas de glicol. Los ca -  
25 talizadores permiten un tiempo más breve de reacción con-  
menos ligaduras éter en el poliéster, dando por resultado  
un punto más alto de fusión. Además, se puede agregar es-  
tabilizadores, tales como compuestos de organo fósforo, -



durante el procedimiento sin efectos adversos y logran -  
darse mejores propiedades en el poliéster resultante, con  
respecto a las propiedades que se obtienen con el uso de  
otros catalizadores.

5                   A los polímeros preparados de acuerdo con el -  
procedimiento de la presente invención, se les puede dar  
la forma de artículos conformados tales como películas, -  
cintas, fibras, cerdas y artículos moldeados, mediante -  
métodos convencionales de hilado, colado y moldeo.

10                   Aunque se ha descrito ciertas formas de rea-  
lización y detalles representativos, con la finalidad de  
ilustrar la presente invención, resultará evidente para  
los entendidos en esta materia que es posible introducir  
diversos cambios y modificaciones sin apartarse por ello  
15 del principio o alcance de la invención.

Esta Solicitud, que corresponde a la presenta-  
da en los Estados Unidos de América el 2 de Mayo de 1.969,  
bajo el número 821.484, se acoge a los beneficios del ar-  
tículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que -  
se presentan para que sean objeto de esta Solicitud de  
25 Patente de Invención en España, por VEINTE años, son -  
los siguientes:

- 1). Un procedimiento mejorado para preparar po-

9.4.70.

378506

13 AB



liésteres lineales, haciendo reaccionar un ácido dicarbo -  
xílico libre y un glicol de la serie  $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ , donde  $n$  -  
es un entero de 2 a 10, con separación de agua, y subsi -  
guiente condensación con separación de glicol, caracterizado  
5 por llevar a cabo la esterificación en presencia de una can-  
tidad catalítica de un catalizador elegido del grupo que -  
consiste en sales de ácido carboxílico orgánico de titanio,  
sales de ácido carboxílico orgánico de circonio,  $\beta$ - dice-  
tonatos de circonio,  $\beta$ -dicetonatos de titanio, óxidos or-  
gánicos de titanio y óxidos orgánicos de circonio.  
10

2). Un procedimiento de acuerdo con la -  
reivindicación 1, en que se lleva a cabo la reacción bajo  
una presión de gas inerte de 0,703 a 70,3 kg/cm<sup>2</sup>, el ácido  
dicarboxílico es ácido tereftálico, el glicol es glicol eti-  
15 lénico y el catalizador es octilen glicolato de titanio.

3). Un procedimiento de acuerdo con las  
reivindicaciones 1 ó 2, en que se lleva a cabo la reacción  
de esterificación en presencia de un poliéster de bajo peso  
molecular.

20 4). Un procedimiento de acuerdo con la -  
reivindicación 3, en que se lleva a cabo la reacción bajo -  
una presión de gas inerte de 0,703 a 70,3 kg/cm<sup>2</sup>, el ácido -  
dicarboxílico libre es ácido tereftálico, el glicol es gli-  
col etilénico y el catalizador es octilen glicolato de ti-  
25 tanio.

5). Un procedimiento de acuerdo con la -  
reivindicación 1, en que el catalizador comprende (a) un -



5 compuesto elegido del grupo que consiste en sales de metal alcalino de ácidos carboxílicos orgánicos, sales de metal-alcalinotérreo de ácidos carboxílicos orgánicos, óxidos orgánicos de metales alcalinos, óxidos orgánicos de metales alcalinotérreos, sales de ácido carboxílico alcalino de titanio, sales de ácido carboxílico orgánico de cir-  
 conio,  $\beta$ -dicetonatos de titanio,  $\beta$ -dicetonatos de cir-  
 conio, óxidos orgánicos de titanio y óxidos orgánicos -  
 de circonio.

10 6). Un procedimiento de acuerdo con la reivin-  
 dicación 5, en que se lleva a cabo la reacción bajo una -  
 presión de gas inerte de 0,703 a 70,3 kg/cm<sup>2</sup>.

7). Un procedimiento mejorado para preparar -  
 poliesteres lineales.

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

Esta Memoria consta de veintiseis hojas -  
 escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 13 ABR. 1970

20

P.A.  
 Alberto de Elizaburu  
 Por Fedem