

417135



Int. Cl.: CO2G

PATENTE DE INVENCION

Ref: ICI CASE F.25280A/25611A-SPAIN.

417135

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de un poli(alquilen-
arilendicarboxilato).

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad ingles-
sa, residente en Imperial Chemical House, Millbank,
Londres, S.W.1., Inglaterra.

La presente invención se relaciona con la pro-
ducción de poliésteres por reacción en fase sólida.

En la producción de poliésteres, la etapa ini-
cial puede ser la reacción de un ácido dicarboxílico
5. con un diol o con óxido de etileno, siendo luego el



- éster o mezcla de éster y oligómeros resultante sometido a policondensación, por lo menos inicialmente en fase líquida, siendo posiblemente las etapas finales llevadas a cabo en fase sólida. Hasta el presente la policondensación en fase sólida ha requerido una preparación previa de una forma apropiada de prepolímero, por ejemplo en la forma de partículas, requiriendo equipos especiales.
- 5.
- De acuerdo con la presente invención se provee un procedimiento para la producción de un poli(alquilenarilendicarboxilato) en donde un ácido dicarboxílico aromático en estado sólido se hace reaccionar con un diol o un monoacilato de diol para formar un poli(alquilenarilendicarboxilato), en donde las condiciones de reacción se controlan de manera tal que a través de la reacción una parte principal de la masa de reacción forma una fase sólida.
- 10.
- 15.
- Preferiblemente el ácido dicarboxílico aromático debe estar en forma de partículas. Preferiblemente la forma de partícula debe retenerse a través de toda la reacción.
- Preferiblemente, todo el medio de reacción a parte del diol o monoacilato de diol, debe ser sólido. Preferiblemente el diol o monoacilato de diol debe estar en el estado de vapor.
- 20.
- Sin embargo, se incluye el caso en donde una proporción menor de la fase condensada es líquida, siempre que el grueso de la fase condensada retenga una forma de partículas a través de la reacción. Este componente líquido, cuando existe, puede consistir en una cantidad menor de un éster intermediario de bajo punto de fusión o éster oligómero o una cantidad menor de diol o monoacilato de diol absorbida o condensada en las partículas sólidas. Similarmente, pueden estar
- 25.
- 30.

417135

- 3 -



presentes como líquido cantidades menores de aditivos catalíticos siempre que el grueso de la fase condensada retenga una forma de partícula.

5. Ventajosamente, la reacción puede llevarse a cabo bajo condiciones de lecho fulgizado de manera de mejorar la uniformidad de las condiciones de reacción, para facilitar un contacto íntimo entre el ácido dicarboxílico aromático sólido en partículas y el diol o monoacilato de diol cuando esté en estado de vapor y para reducir al mínimo la adhesión de las partículas por sinterización.

10. En la expresión "poli(alquilenarilendicarboxilato)" se desea incluir homopoliésteres y también copoliésteres en donde una proporción menor de los grupos alquilenos y/o los grupos arilendicarboxilato son de estructura diferente de aquella de la proporción principal.

15. Las ventajas de una policondensación en fase sólida son bien conocidas. Una ventaja del procedimiento de la presente invención es que dado que la reacción de esterificación también tiene lugar en fase sólida, la policondensación para formar un poli(alquilenarilendicarboxilato) de elevado peso molecular puede llevarse a cabo sin la necesidad de una solidificación intermedia de la fusión de reacción seguido por trituración hasta un tamaño de partícula apropiado. Esto es particularmente ventajoso cuando la fase sólida está en una forma de partícula.

20. Acidos dicarboxílicos aromáticos para uso en el procedimiento de la presente invención deben fundir a una temperatura por encima de la temperatura de reacción, preferiblemente a una temperatura de por lo menos 100°C por encima de la temperatura de reacción. Particularmente preferidos para



- uso en la presente invención son ácidos dicarboxílicos aromáticos con punto de fusión por encima de 300°C, como ser ácido tereftálico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, ácido naftalen-2,7-dicarboxílico, ácido 1,2-difenoxietan-p,p'-dicarboxílico, ácido 1,4-defenoxi butan-p,p'-dicarboxílico, ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico, ácido difenil sulfon-4,4'-dicarboxílico, ácido bibencil-4,4'-dicarboxílico, ácido estilben-4,4'-dicarboxílico, 1,2-di-p-carboxibenzoiloxietano y 1,6-di-p-carboxibenzamido hexano. Puede estar presente más de uno de dichos ácidos dicarboxílicos aromáticos de elevada fusión, siempre que la proporción de otro ácido o ácidos dicarboxílicos es tal que la estructura en partícula sólida se mantiene durante la reacción. Pueden estar presente cantidades menores de ácidos dicarboxílicos de más baja fusión, incluyendo ácidos alifáticos como ser ácido adípico, pero si está presente más de aproximadamente de 10 % de un ácido de fusión por debajo de la temperatura de reacción no mantenerse adicionalmente una estructura en partícula sólida.
- Dioles y monoacilatos de diol apropiados, son, por ejemplo etilenglicol, acetato 2-hidroxi etilo y 1:3-propanodiol.
- El poliéster producido por el procedimiento debe fundir a una temperatura por encima de la temperatura de polimerización final. En la práctica esto significa que el poliéster debe preferiblemente fundirse a una temperatura por encima de 200°C. Por consiguiente no todas las combinaciones de ácidos dicarboxílicos aromáticos apropiados y dioles o monoacilatos de diol son apropiadas para uso en el procedimiento de la presente invención. Dentro de las combinaciones que son apropiadas están las siguientes:



	<u>Acido</u>	<u>Diol o acilato de diol</u>
	Acido tereftálico	Etilenglicol
	Acido tereftálico	Acetato de 2-hidroxi- <u>eti</u> lo
5.	Acido naftalen-2,6-dicarboxílico	Etilenglicol
	Acido naftalen-2,7-dicarboxílico	Etilenglicol
	Acido 1,2-difenoxietan-p,p'-dicarboxílico	Etilenglicol
	Acido 1,4-difenoxibutan-p,p'-dicarboxílico	Etilenglicol
10.	Acido bifenil-4,4'-dicarboxílico	Etilenglicol 1:3-propa- nodiol
	Acido difenil sulfon-4,4'-dicarboxílico	Etilenglicol 1:3-propa- nodiol
	Acido bibencil-4,4'-dicarboxílico	Etilenglicol
	Acido estilben-4,4'-dicarboxílico	Etilenglicol
15.	1,2-Di-p-carboxibenzoiloxietano	Etilenglicol
	1,6-Di-p-carboxibenzamido hexano	Etilenglicol
20.	<p>Es un aspecto del procedimiento de la presente inven- ción que la reacción del ácido dicarboxílico con diol o mo- noacilato de diol y policondensación ocurre simultáneamente dentro del lecho, de manera de que especies oligómeras de elevada fusión y ácido aromático sin cambio están ámbos pre- sentes en una etapa intermedia del procedimiento, con solo una cantidad menor de especies oligómeras de baja fusión. La situación contrasta con los procedimientos convencionales</p>	
25.	<p>para la producción de poliéster, en donde se acumula una ele- vada concentración de especies oligómeras de baja fusión a una etapa intermedia, y virtualmente todo el ácido dicarbo- xílico aromático libre es consumido antes de comenzar la pro- ducción de las especies polímeras.</p>	
30.	<p>La presencia de un catalizador de esterificación es</p>	



5. ventajosa. Estos catalizadores de esterificación pueden incorporarse en el ácido dicarboxílico sólido antes de la reacción, o si es volátil, pueden introducirse, o su nivel de concentración mantenerse mediante vaporización en una corriente de gas químicamente inerte que seguidamente se pone en contacto con el ácido dicarboxílico. Catalizadores de esterificación preferidos son aquellos comúnmente utilizados para promover las reacciones de policondensación en la preparación de poliésteres, por ejemplo, compuestos de antimonio, germanio, estaño y titanio.

10. Es importante obtener un equilibrio entre las reacciones de esterificación por el diol o monoacilato de diol y policondensación de manera que la concentración de las especies oligómeras de baja fusión permanece baja. La temperatura a la cual puede obtenerse este equilibrio depende de la estructura del polímero, el régimen de alimentación de vapor, y concentraciones del catalizador, pero generalmente estarán dentro de la gama de 160-240°C. Se comprenderá que cuando se lleva a cabo una polimerización en polvos final separada, la temperatura de esta etapa puede estar por encima de 240°C, el punto de fusión del producto es suficientemente elevado, también que el presente procedimiento puede llevarse a cabo de manera tal que la temperatura de reacción es aumentada a medida que aumenta el grado de conversión al polímero, y en dichos casos la temperatura en las últimas etapas puede exceder 240°C.

20. Si el diol o monoacilato de diol se alimenta al lecho durante un tiempo demasiado prolongado tiene lugar una fusión del lecho debido a la reacción del diol o monoacilato de diol con especies polímeras de elevada fusión ya presentes para con

25.

30.



- vertirlas en especies oligómeras terminadas en hidroxilo o acilo de baja fusión. Es por lo tanto esencial interrumpir la introducción de diol o monoacilato de diol en el lecho antes de que se formen cantidades excesivas de dichas especies de baja fusión. Es preferible introducir diol o monoacilato de diol continua o descontinuamente en el lecho hasta que la relación de unidades de glicol que han reaccionado a unidades de éster y ácido dicarboxílico aromático total en el lecho excede de 0,95 : 1, y preferiblemente excede 1 : 1. El límite superior de esta relación depende de la combinación de diol o monoacilato de diol y ácido dicarboxílico aromático. Así en el caso de etilenglicol y ácido tereftálico es indeseable continuar la alimentación de glicol al lecho más allá del punto donde la relación molar de unidades de glicol que han reaccionado a unidades de éster y ácido dicarboxílico aromático total en el lecho excede aproximadamente de 1,1 : 1. En general cuanto mayor el punto de fusión del poliéster resultante mayor la relación molar de unidades de glicol que han reaccionado a unidades de éster y ácido dicarboxílico aromático total en el lecho que puede obtenerse sin fusión. Por lo tanto en el caso de etilen glicol y ácido sulfonil-4,4'-dibenzoico la relación puede alcanzar 1,2 : 1 sin destruir la forma de partícula.
- Es permiscible útil, variar el régimen de alimentación de diol o acilato de diol a medida que tiene lugar la reacción, y en particular para reducir el régimen de alimentación a medida que aumenta la relación de unidades de glicol que han reaccionado a unidades de éster y ácido dicarboxílico aromático total.
- Si el régimen de alimentación de diol o acilato de diol
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



- en el lecho es demasiado bajo, el tiempo de reacción total se vuelve excesivo. Por otra lado, si el régimen de alimentación es demasiado elevado el equilibrio entre la esterificación por el diol o acilato de diol y policondensación es desviada hacia la primera reacción de manera de que se produce una concentración excesiva de especies oligómeras de baja fusión y tiene lugar una fusión. Cuanto mayor el punto de fusión del poliéster resultante, mayor el régimen de alimentación permiscible sin que ocurra una fusión.
- 5.
10. En la producción de poliésteres por el procedimiento de la presente invención es útil luego de discontinuar la alimentación del diol o monoacilato de diol continuar polimerizando el producto en partícula sólido de manera de obtener pesos moleculares superiores. Si bien el producto cuando se discontinúa dicha alimentación puede ser una mezcla de especies polímeras de elevada fusión y ácidos dicarboxílicos, incluyendo material de partida no transformado, un equilibrio tiene lugar durante tratamiento térmico adicional para producir un producto sólido que consiste en especies polímeras de elevada fusión. Es permiscible y útil recomenzar la alimentación del diol o acilato de diol durante un corto período, durante o luego de este equilibrio siempre que la relación de unidades de glicol que han reaccionado a unidades de éster y ácido dicarboxílico aromático total en el lecho no se vuelve demasiado elevada. Por ejemplo, en el caso de etilenglicol y ácido tereftálico, no debe exceder aproximadamente 1.1 : 1.
- 15.
- 20.
- 25.
30. El procedimiento puede llevarse a cabo en tanda. También puede llevarse a cabo continuamente, por ejemplo alimentando ácido dicarboxílico aromático continuamente en la pri-



mera etapa de un reactor de multi-etapa.

Los poli(alquilen arilen dicarboxilatos) de la presente invención son útiles para la producción de fibras, películas o molduras.

5. En los siguientes ejemplos de la presente invención todas las partes son en peso.

EJEMPLO 1

10. 65 partes de ácido tereftálico de tamaño de partícula medio 100 μ se mezclaron con 0,13 partes de titanato de tetra isopropilo y se calentó en un reactor fluidizante a 220°C en una corriente de nitrógeno (7,5 partes por minuto). Se alimentó vapor de etilenglicol (5,07 partes por minuto) a la corriente de nitrógeno durante 20 horas. Una extracción del material en partícula resultante con carbonato de sodio
15. diluido para eliminar ácidos carboxílicos proporcionó 26 partes de poli(etilentereftalato) de peso molecular número promedio 1028. La polimerización de polvo del poli(etilen tereftalato) de bajo peso molecular residual a 220°C bajo nitrógeno solamente proporcionó un polímero que se comprimió a 270°C
20. para dar una película clara de VI 0,38 (solución al 1 % en o-clorofenol a 25°C).

EJEMPLO 2

25. 65 partes de ácido tereftálico de tamaño de partícula medio 100 μ se mezclaron con 0,13 partes de titanato de tetraisopropilo y 0,65 partes de óxido de tri-n-butilfosfina se calentó en un reactor fluidizante a 220°C en una corriente de nitrógeno (7,5 partes por minuto). Se alimentó vapor de etilen glicol (5,5 partes por minuto) en la corriente de nitrógeno durante 20 horas. El producto luego contenía 45 partes
30. de poli(etilen tereftalato), de bajo peso molecular, jun-



to con ácidos carboxílicos, Luego de calentar a 220°C bajo nitrógeno solamente durante 20 horas todo el material en el reactor se convirtió en poli(etilen tereftalato) en partícula de VI 0,37 (solución al 1 % en o-clorofenol a 25°C). El polímero se convirtió en una película clara.

5.

Este ejemplo ilustra la importancia de terminar la circulación de etilenglicol antes de que todo el ácido carboxílico haya reaccionado de manera de retener la forma de partícula deseada.

10.

EJEMPLO 3

65 partes de ácido tereftálico de tamaño de partícula medio 100 μ se mezclaron con 0,13 partes de titanato de tetra isopropilo, se calentó en un reactor fluidizante a 220°C en una corriente de nitrógeno (7,5 partes por minuto). Se alimentó vapor de etilen glicol (7,8 partes por minuto) a la corriente de nitrógeno durante 20 horas. El producto era una fusión clara. Este ejemplo muestra que la alimentación de glicol al reactivo sólido durante demasiado tiempo ocasiona glicólisis y formación de un producto monómero fundido.

15.

20.

- N O T A -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos Solicitudes de Patente, presentadas en Inglaterra, con fechas y números siguientes: 21 de julio de 1972, nº 34202/72 y, 14 de noviembre de 1972, nº 52551/72, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye

25.

30.



la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN POLI(ALQUILENARILENDICARBOXILATO); caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- Procedimiento para la obtención de un poli(alquilenarilendicarboxilato), en donde un ácido dicarboxílico aromático en el estado sólido se hace reaccionar con un diol o un monoacilato de diol para formar un poli(alquilenarilendicarboxilato), caracterizado porque las condiciones de reacción se controlan de manera que a través de la reacción una parte principal de la masa de reacción forma una fase sólida.
10. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido dicarboxílico aromático está en forma de partículas.
15. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la forma de partículas se retiene a través de toda la reacción.
20. 4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque todo el medio de reacción aparte del diol o monoacilato de diol, está en estado sólido.
- 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el diol o monoacilato de diol está en estado de vapor.
25. 6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo bajo condiciones de lecho fluidizado.
- 7ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el ácido dicarboxílico aromático tiene un punto de fusión por encima de 300°C.
30. 8ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones





- ciones 1 a 6, caracterizado porque el ácido dicarboxílico aromático es ácido tereftálico, ácido naftalen-2:6-dicarboxílico, ácido naftalen-2:7-dicarboxílico, ácido 1:2-defenoxi-etan-4:4'-dicarboxílico, ácido 1:4-defenoxi butan-4:4'-dicarboxílico, ácido difenil sulfon-4,4'-dicarboxílico, ácido bifenil-4:4'-dicarboxílico, ácido bibencil-1-4:4'-dicarboxílico, ácido estilben-4-4'-dicarboxílico, 1:2-di-p-carboxibenzoiloxietan ó 1:6-di-p-carboxibenzamino hexano.
5. 9ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque los reactivos se seleccionan de manera que el poliéster resultante tiene un punto de fusión por encima de 200°C.
10. 10ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el diol es etilenglicol.
15. 11ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el monoacilato de diol es monoacilato de glicol.
20. 12ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 ó 11, caracterizado porque está presente una cantidad catalítica de un catalizador de esterificación.
25. 13ª.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el catalizador de esterificación es un compuesto de antimonio, germanio, estaño o titanio.
- 14ª.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque la proporción del catalizador de esterificación presente es de 0,01 a 2,0 % en peso en base al ácido dicarboxílico.
30. 15ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque el diol o monoacilato de diol es vaporizado en un gas químicamente inerte que se ha



417135

- 13 -



ce pasar a través de la masa de ácido dicarboxílico aromático.

5. 16ª.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque el diol o monoacilato de diol es vaporizado en un gas químicamente inerte que se hace pasar a través de la masa de ácido dicarboxílico aromático, y la proporción de catalizador de esterificación presente se obtiene o se mantiene mediante volatilización del catalizador al gas inerte.

10. 17ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo con la temperatura dentro de la gama de 160-240°C.

15. 18ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque el diol o monoacilato de diol se alimenta al ácido dicarboxílico hasta que la relación molecular de diol o monoacilato de diol que ha reaccionado a ácido dicarboxílico que ha reaccionado es mayor que 0,95 : 1.

20. 19ª.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque dicha relación es mayor de 1 : 1.

20. 20ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 18 ó 19, caracterizado porque el ácido dicarboxílico es ácido tereftálico y dicha relación no excede 1,1 : 1.

25. 21ª.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque el ácido dicarboxílico es ácido sulfonilo-4, 4'-bibenzoico y dicha relación no excede de 1,2 : 1.

22ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado porque el diol o monoacilato de diol se alimenta a la mezcla de reacción con un régimen de reducción a medida que tiene lugar la reacción.

30. 23ª.- Procedimiento para la obtención de un poli(al-



417135

- 14 -

15



quilenarilendicarboxilato), tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid

15 SET. 1973

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

A. GONZALEZ ACEVEDO Y RUBEN
Ingenieros Eléctricos y de Gran Potencia