



PATENTE DE INVENCION

R 2062

4 18890

Int. Cl.: B01J, C08J

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

" PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE POLIESTER  
CRISTALIZADO ".

-----

*Solicitante:* RHONE-PROGIL, entidad francesa, residente en 25 Quai  
Paul Doumer - 92408 - COURBEVOIE, Francia.

-----

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de preparación de poliéster cristalizado, que permite en particular una fabricación de este producto en continuo.

5

Se utiliza, particularmente para pegar



entre sí las fibras de vidrio cuando se preparan las pértigas,  
polvos de poliéster cristalizado y, en particular polifumara-  
to de etileno glicol con un elevado grado de simetría. La pre-  
paración clásica de estos poliésteres consiste en dejar per-  
manecer mucho tiempo, por ejemplo durante más de diez horas,  
5 el producto de policondensación del ácido dicarboxílico y  
del diol, vertido en capa delgada, a temperaturas perfectamen-  
te determinadas. Se deriva de ellos un producto cuya fusión  
se escalona en un intervalo muy prolongado, a menudo superior  
10 a 10°C. Esto presenta un inconveniente que estorba al usua-  
rio. La imposibilidad práctica de efectuar preparaciones con-  
tinuas y automáticas constituye igualmente un inconveniente  
para el fabricante. Recientemente se ha propuesto un procedi-  
miento mejorado, descrito en la patente francesa N° 1.603.423,  
15 que consiste en introducir la masa de policondensado aún  
fluida, bajo agitación, en líquidos orgánicos no disolventes  
de estos poliésteres, y después filtrar y secar el producto  
precipitado. La cantidad de líquido orgánico utilizado debe  
ser al menos igual a la del policondensado, de donde se deri-  
20 va una notable dificultad para la manipulación y la recupera-  
ción de estos líquidos generalmente volátiles e igualmente,  
una imposibilidad práctica de hacer del mismo un procedimien-  
to realmente continuo.

La demandante ha encontrado un procedimien-  
25 to que utiliza poco o ningún disolvente ligero y permite, con  
un número reducido de manipulaciones, la obtención, eventual-  
mente continua, de poliéster cristalizado que se reblandece  
en una zona muy estrecha de temperatura.

El objeto de la invención es un procedi-  
30 miento de preparación de poliéster cristalizado que tiene una



masa molecular en número de 1000 a 2000, compuesto en su mayor parte por polifumarato de etileno glicol con proporciones de poliéster escogido en el grupo de los polisuccinato y poliadipato de etilenoglicol tales que la relación molar de estos ácidos combinados con el ácido fumárico combinado esté comprendida entre 0 y 25 % inclusive, consistente en provocar esta cristalización en tres fases; la primera fase se realiza entre 120 y 180°C, añadiendo un cuerpo que puede iniciar la cristalización; la segunda fase se desarrolla a temperatura inferior a la de la fase anterior, pero superior a 100°C, en presencia de microcristales de poliéster de la misma naturaleza, y la tercera comprende el mantenimiento, a 50-70°C, y durante 12 a 60 mm, del producto homogeneizado procedente de la fase precedente, con un espesor de 5 a 20 mm.

La iniciación de la cristalización en la primera fase se hace, preferentemente, en presencia de asbestina. Igualmente pueden utilizarse otros sólidos de fibras o partículas finas tales como el estearato de zinc o del N,N-etileno ditetracloroftalimida. Estos aditivos se introducen en una proporción de 0,1 a 5 % en peso con relación al policondensado.

La segunda fase puede realizarse aportando cristales previamente preparados de poliéster de composición y estructura análoga al productos cristalizado o provocando in situ la formación de tales cristales añadiendo al policondensado de un 1 a un 10% de su peso de un líquido orgánico no disolvente del poliéster cristalizado y preferentemente disolvente del poliéster amorfo. Los polifumaratos a los que se ha añadido eventualmente polisuccinato y/o poliadipato preparados anteriormente y que sirven para el cebado tienen preferen



temente una elevada temperatura de fusión ( superior a los 100°C).

5                   Un líquido preferido es la acetona; igualmente se pueden utilizar cetonas o ésteres tales como la acetilacetona, el acetato de etilo, la metiletilacetona, la metilsubutilcetona o un acetato de butilo.

10                   La tercera fase se efectúa preferentemente sobre una superficie plana conductora del calor, que no es atacada ni disuelta por el medio anteriormente citado, por ejemplo acero inoxidable. Se realiza convenientemente en una cinta transportadora de acero inoxidable mantenida a temperatura conveniente por circulación, en contacto con su superficie inferior, de un líquido termostataado; esto asegura la continuidad de la fabricación. Esta cristalización puede realizarse en menos de 20 min.

15                   Después de volver a la temperatura ambiente, el producto se tritura y se tamiza.

20                   La preparación del policondensado se hace de forma conocida que se ilustrará en el ejemplo 1. Uno de los poliésteres particularmente buscado es el polifumarato de etilenoglicol que tiene un peso molecular de 1000 a 1500 aproximadamente. El ácido fumárico, que entra en la reacción de policondensación, puede introducirse al comienzo de esta reacción o producto por isomeración provocada in situ, de forma igualmente conocida, del ácido maléico.

25                   Los poliésteres cristalizados preparados según el proceso de la invención presentan temperaturas de reblandecimiento comprendidas en una zona estrecha, por ejemplo de 88-90°C para un polifumarato de etilenoglicol con una masa molecular del orden de 1400. Pueden utilizarse para que se

30



adhieran entre sí materiales distintos y, en particular, las fibras de vidrio de una pértiga.

A continuación se detallan ejemplos que ilustran el objeto de la invención; estos ejemplos no deben limitar el alcance de la misma.

EJEMPLO 1

En un reactor de acero inoxidable de 6 l provisto de un agitador giratorio, de un dispositivo que permita la destilación y la condensación de los productos ligeros y de tuberías para la introducción de los reactivos y la extracción de los productos procedentes de la reacción, se introducen 2320 g de ácido fumárico y 1261 g de etilenoglicol. Se eleva la mezcla de la reacción a una temperatura de 185°C, mientras que el dispositivo de destilación-condensación, es recorrido por un fluido termostataado a unos 80°C, con el fin de permitir la eliminación del agua formada en la condensación. Después de 5 h de mantenimiento del reactor a la temperatura indicada, el índice de ácido del medio es de 32. A continuación se enfría el reactor con barrido de nitrógeno.

Quando la temperatura ha alcanzado los 150°C, se introducen 36 g de asbestina triturada y después, a 105°C, 36 g de microcristales de polifumarato de etilenoglicol con una temperatura de fusión de 108°C. Se homogeneiza entonces el medio durante 3 a 4 minutos y después se vierte, en un espesor de 6 a 10 mm, sobre una placa de acero inoxidable mantenida a 60°C por circulación de agua en contacto con su superficie inferior. Esta placa puede ser sustituida por una cinta transportadora, una de cuyas zonas se enfría fuertemente. La temperatura del poliéster baja en aproximadamente 3 minutos de 95°C (temperatura cuando se vierte) a unos 66°C. Se observa



entonces un emblanquecimiento de este producto que denota el comienzo de la cristalización, cuya continuación se manifiesta por un mantenimiento de la temperatura de 3 a 4 minutos a 62°C; 1 minuto después de terminar esta inmovilización de la temperatura, desciende a 32°C aproximadamente en 5 minutos.

La duración total de la cristalización es de 15 a 20 minutos. La temperatura de fusión es de 88/90°C.

A continuación se tamiza y se tritura la resina. Antes de su empleo puede mezclarse con aditivos y, concretamente, con catalizadores.

#### EJEMPLO 2

Se prepara el policondensado como en el ejemplo 1. La primera fase de iniciación de la cristalización se efectúa también como anteriormente pero cuando la temperatura desciende a 115°C se introducen poco a poco en el reactor 180 g de acetona. El dispositivo de destilación-condensación es recorrido entonces por agua a temperatura ambiente (20°C), mientras que en el reactor se mantiene la temperatura a 115°C durante 15 minutos; después de esto, una vez vaciado el refrigerante, se elimina y recupera la acetona. Prosigue el enfriamiento y después de 15 minutos, se vierte el contenido del reactor en una placa de acero inoxidable mantenida a 60°C. La cristalización ocurre en 50 minutos. Después de volver a temperatura ambiente, se tritura y se tamiza el producto. Su temperatura de fusión está comprendida entre 86 y 90°C.

#### EJEMPLO 3

En un reactor idéntico al del ejemplo 1 se introducen 2088 g de ácido fumárico, 236 g de ácido succínico y 1272 g de etilenoglicol. La policondensación se realiza de la forma habitual; cuando se alcanza un índice de ácido de 30,



se enfría el alquilo a 150°C bajo corriente de gas neutro.

A esta temperatura, se introduce un 1% de asbestina y se continúa enfriando el producto hasta 100°C, temperatura a la cual se introduce 1% de microcristales de poli (fumaro-succinato) de etilenoglicol (la misma composición molar).

El producto se vierte en las condiciones habituales.

después de 30 a 35 minutos se cristaliza el producto que presenta una temperatura de fusión de 78/82°C.

puede obtenerse el mismo resultado con ácido adípico; se introduce entonces: 2088 g de ácido fumárico; 292 g de ácido adípico, y 1262 g de etileno glicol.

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 una solicitud de patente presentada en Francia, N° 72.33438 de 21 de septiembre de 1.972, acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre "procedimiento de preparación de poliéster cristalizado"; caracterizándose por lo siguiente.

1.- Procedimiento la preparación de poliéster cristalizado con una masa molecular de 1000 a 2000, compuesto en su mayor parte por polifumarato de etilenoglicol con



proporciones de poliéster escogido en el grupo que comprenden los polisuccinatos y poliadiatos de etilenoglicol tales que la relación molar de estos ácidos con el ácido fumárico está comprendida entre 0 y 25% inclusive, caracterizado porque se provoca la cristalización en tres fases: se realiza la primera fase entre 120 y 180°C, añadiendo un cuerpo que puede iniciar la cristalización; se desarrolla la segunda fase a una temperatura inferior a la de la fase precedente pero superior a 100°C, en presencia de microcristales de poliésteres de composición y estructura análoga a la del producto que hay que cristalizar; y con la tercera fase se mantiene entre 50 y 70°C y durante 12 a 60 minutos, bajo un espesor de 5 a 20 milímetros, el producto homogenizado procedente de la fase precedente.

5

10

15

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la primera fase se efectúa en presencia de 0,1 - 1,5% en peso con relación al poliéster, de asbestina.

20

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la primera fase se efectúa en presencia de 0,1 - 5% en peso con relación al poliéster de estearato de zinc.

25

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la primera fase se efectúa en presencia de 0,1 - 5% en peso con relación al poliéster, de N,N'-etilenditetracloroftalimida.

30

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la segunda fase se efectúa con siembra de cristales preparados previamente de poliéster, de estructura y composición análoga al poliéster que hay que cris-



talizar, y que tiene una temperatura de fusión superior a 100°C.

5 6.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la segunda fase se efectúa provocando la formación in situ de microcristales de poliéster con la adición de 1 - 10% en peso con relación al poliéster, de un líquido orgánico disolvente del poliéster amorfo y no disolvente del poliéster cristalizado.

10 7.- Procedimiento según la reivindicación 6ª, caracterizado porque el líquido orgánico añadido es acetona.

8.- Procedimiento de preparación de poliéster cristalizado; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 19 SET. 1973

RHONE-PROGIL.

I. GOMEZ ACEBS Y ROBAY

p. p. Firmado: L. Gasia Fernández