

RE.

NS 373-T

19



C07C69/82/100866/32

433500

PATENTE DE INTRODUCCION

a favor de

LA SEDA DE BARCELONA, S.A., de nacionalidad española,  
domiciliada en Via Augusta, 197-199 Barcelona.

por:

"Procedimiento mejorado para la preparacion de ésteres  
del ácido tereftálico".

-----oOo-----

Memoria descriptiva

La presente patente se refiere a un procedi-  
miento mejorado para la preparación de ésteres del ácido



tereftálico, especialmente de poliésteres lineales. De una manera particular esta patente se refiere a un procedimiento que puede llevarse a cabo ya sea como un proceso discontinuo o como un proceso continuo para producir poliésteres lineales de alto peso molecular de gran calidad.

Actualmente los poliésteres lineales de alto peso molecular se producen en escala comercial por el procedimiento de intercambio de ésteres. Por ejemplo, en la producción de polímero elevado de politereftalato de etileno lineal los ésteres dimetilo del ácido tereftálico se calientan con un exceso de etilenglicol en presencia de un catalizador de intercambio de ésteres a una temperatura de unos 155 a 230°C y a la presión atmosférica hasta que, aproximadamente, se ha liberado la cantidad teórica de alcohol metílico. Luego se destila el exceso de glicol y el producto restante se polimeriza por una reacción de condensación, con la eliminación de glicol por calentamiento en presencia de un catalizador bajo presiones reducidas hasta que se forma un producto de alto peso molecular..

El polímero de tereftalato de etileno puede producirse calentando el ácido tereftálico con etilenglicol para formar el éster diglicólico, que luego puede polimerizarse por calentamiento en presencia de un catalizador bajo presiones reducidas para formar un producto de alto peso molecular. No obstante, este procedimiento no ha tenido éxito en escala comercial ya que la esterificación del ácido tereftálico con etilenglicol a



presión atmosférica requiere tiempos prolongados de calentamiento a temperaturas elevadas, y también requiere el uso de un gran exceso de glicol. Se ha intentado producir politereftalato de etileno reaccionando etilenglicol con ácido tereftálico bajo presión superior a la atmosférica y a temperaturas elevadas, pero este procedimiento sufre el inconveniente de que algo del glicol se convierte en poliéteres y otros productos y, además, debe usarse un gran exceso de glicol. Ya es conocido que los poliéteres contribuyen a la decoloración y a la inestabilidad del poli (tereftalato de etileno) lineal de alto peso molecular. Asimismo, los enlaces éter en el poliéster causan una disminución del punto de fusión del poliéster, y reducen la estabilidad del polímero.

Es objeto de la presente patente, proporcionar un procedimiento mejorado para producir poliésteres lineales. Otro fin de la patente es proporcionar un procedimiento para producir poliésteres lineales partiendo de ácido dicarboxílicos libres y glicoles libres como reactivos. Otra finalidad es proporcionar un procedimiento continuo para producir polímeros elevados de poliéster lineal. Aun otro objeto de la presente patente es proporcionar un procedimiento de preparación de polímeros de poliésteres lineales con el cual se emplea sólo una cantidad mínima de catalizador y la resina poliéster lineal de alto peso molecular producida contiene sólo una pequeña cantidad de residuos del catalizador. Otros fines aparecerán a continuación con la descripción del procedimiento de esta patente.



5 En un procedimiento para preparar poli(terefta  
lato de etileno) usando etilenglicol y ácido tereftálico  
como reactivos, es deseable evitar el empleo de un exce-  
so de glicol y usar estos materiales en la relación mo-  
lar de 1:1, ya que ésta es la relación teórica requerida  
para formar un polímero de alto peso molecular. El uso  
de un exceso de glicol no es conveniente ya que se des-  
perdicia calor, se reduce la productividad del reactor y  
debe separarse y recuperarse en el proceso.

10 De acuerdo con los procedimientos ya conocidos  
puede aproximarse a la relación teórica 1:1, usando agua  
u otro diluyente para proporcionar suficiente fluidez a  
la mezcla glicol-ácido tereftálico con lo que al poder  
agitarse se permitirá que el calor se imparta uniforme  
15 y eficientemente a través de toda la mezcla. No obstante,  
el uso de tales diluentes no es satisfactorio ya que los  
diluentes se deben separar en alguna fase del proceso.  
Por otra parte su uso es costoso, disminuyen la produc-  
tividad del reactor y requieren calor para mantenerlos  
20 a la temperatura de los reactivos.

Ya es conocido que las mezclas glicol-ácido  
tereftálico que tienen ligero exceso de glicol, forman  
pastas espesas que sólo pueden ser agitadas con grandes  
dificultades y, además, dichas pastas poseen una termotrans-  
25 misión baja. Estas mezclas son difíciles de calentar uni-  
formemente y la resina preparada a partir de ellas se  
decolora debido a cualquier descomposición causada por  
un sobrecalentamiento local.

La patente británica 990,642 describe un pro



cedimiento según el cual se mezclan ácido tereftálico y etilenglicol en una relación molar de 1.2 a 1.15, el exceso de glicol se separa por destilación hasta que se obtiene una relación molar no mayor de 1:1,9 y luego se hace reaccionar la mezcla bajo presión superior a la atmosférica. El gran exceso de glicol se usa según la patente para proporcionar una mezcla que pueda mezclarse sin tener que usar excesiva fuerza motriz. La patente puntualiza que cuando la relación molar es inferior a 1,5, como en el caso de usar 80 partes de ácido tereftálico y 40 partes de etilenglicol, la mezcla no forma una lechada y la carga de la mezcla al reactor se vuelve muy difícil. En este caso el ácido tereftálico y el etilenglicol deben cargarse separadamente. La patente también puntualiza que en tal caso las paletas del mezclador usual, no son adecuadas y es necesario emplear paletas tipo amasador o paletas que tengan efecto similar, y que es muy grande la fuerza motriz necesaria para mezclar en las fases iniciales.

La patente británica 1.060.214 examina la pasta espesa intratable formada por las mezclas ácido tereftálico-glicol y dice que una mezcla de 1,3 moles de etilenglicol y 1,0 mol. de ácido tereftálico forma un polvo blanco. De acuerdo con la patente la parte inicial espesa puede aclararse por homogenización de mezclas de glicol con ácido tereftálico en la relación de 2:1 a 1:1 con el límite de 1:1 aproximado en el uso de glicoles con 6 o más átomos de carbóno. Posteriormente la patente establece que con etilenglicol las pastas es



pesas se producen por el uso de una relación molar de 1,3 - 2,0:1 con una viscosidad Brookfield inicial, desde la temperatura ambiente a 72°C, de por encima 300.000 centipoises cuando se usa la relación 1,3:1.

5 De este modo, de acuerdo con lo conocido, una mezcla fluida a la relación teórica 1:1 de etilenglicol a ácido tereftálico no puede obtenerse y no es práctico el uso de dicha relación en la esterificación del ácido tereftálico..

10 Se ha encontrado que pueden prepararse mezclas fluidas de etilenglicol con ácido terftálico usando el glicol y el ácido en relación molar de 1.1 y aun menor como p.e. de 0,8:1, cuando el ácido tereftálico está formado por partículas de diferentes tamaños y la distribución de las partículas de diferentes tamaños es tal que las partículas grandes constituyen del 35 al 90% en peso total de las partículas presentes y el resto está formado por partículas pequeñas, una mayor proporción de las cuales es aproximadamente 4/10 o menos del tamaño de las partículas grandes y constituye más de 90% del número total de partículas presentes. En el procedimiento de la presente patente, el ácido tereftálico está formado por partículas de al menos dos tamaños diferentes de partícula, y la distribución de las partículas de distinto tamaño es tal que las partículas de diferentes tamaños están presentes en las relaciones indicadas.

25 Por ejemplo, para preparar una mezcla fluida de etilenglicol y ácido tereftálico en la que el glicol y el ácido estén presentes en la relación molar 1:1 y el ácido tereftálico consista en partículas de dos tamaños,



las partículas grandes deberán comprender del 35 al 90% en peso del peso total de las partículas de ácido tereftálico presentes. Las partículas pequeñas de ácido tereftálico comprenden la mayor parte del ácido restante y estas partículas deberán ser de un tamaño tal que sea aproximadamente 4/10 o menos del tamaño promedio de las partículas grandes. En mezclas de ácido tereftálico constituido por partículas de más de dos tamaños se obtiene una mezcla fluida con bajas proporciones de glicol cuando las partículas menores tienen un tamaño promedio de 4/10 o menos que el tamaño inmediatamente mayor de las partículas. Se ha encontrado que en estas mezclas de ácido las partículas mayores deben constituir de 40 a 90 por ciento en peso del ácido, las partículas menores deben constituir en correspondencia de 60 a 10 por ciento en peso del ácido y las partículas menores deben constituir al menos el 90 por ciento del número total de partículas presentes, presentando las partículas menores un tamaño 4/10 o menos que el tamaño inmediatamente mayor de las partículas.

Para ilustrar el procedimiento de la presente patente se explica a continuación los siguientes ejemplos:

EJEMPLO 1

Después de cribar una muestra de ácido tereftálico a través de un tamiz "standard" se encontró que un 66% e.p. de partículas tenían un tamaño tal que pasaban a través de un cedazo de 20 mallas y eran retenidas por un cedazo de 100 mallas, un 13% e.p. de partículas de ácido pasaron a través del cedazo de 100 mallas y fueron



retenidas por un cedazo de 325 mallas y un 21% e.p. de partículas pasaron a través de cedazo de 325 mallas. Todas las partículas se mezclaron con etilenglicol en una proporción de un mol. de glicol por un mol. de glicol por un mol. de ácido a temperatura ambiente. La mezcla tenía una viscosidad Brookfield de 14,000 centipoises a la temperatura ambiente. Esta viscosidad es la viscosidad de fusión de la mezcla. A elevadas proporciones de esfuerzo constante, la viscosidad Brookfield de la mezcla, medida a 30 r.p.m., fue 7500 centipoises.

EJEMPLO 2

Con una muestra de ácido tereftálico constituida principalmente por partículas relativamente grandes con un tamaño inferior a 0'8686 mm. se formó una lechada de viscosidad relativamente baja, con 1,4 moles de glicol por mol de ácido tereftálico. Sin embargo, cuando la cantidad de glicol se redujo a un mol de glicol por mol de ácido tereftálico, la mezcla se espesó sin que pudiera medirse su viscosidad.

Una muestra de un ácido tereftálico comercial se cribó a través de un tamíz "standard", presentando la siguiente distribución de tamaños:

TABLA 1

Pasado a través de un cedazo de mallas (nº)	Tamaño de la abertura del cedazo en mm.	Retenidas	Porcentaje
20	0,8686	40	92,1
40	1,5595	60	5,8
60	0,2489		1,88



Una muestra molida de ácido tereftálico tenía el siguiente análisis granulométrico en tamices "standard":

TABLA II

	Pasado a través de un cedazo de mallas (nº)	Tamaño de la abertura del cedazo en mm.	Retenidas	Porcentaje
5				
	40	1,5595	40	0,2
	50	0,2946	50	0,2
10	70	0,2082	70	1,0
	80	0,1752	80	0,8
	100	0,1423	100	1,4
	140	0,1041	140	4,4
	200	0,0736	200	9,0
	250	0,0609	250	8,0
15	325	0,0431	325	14,0
				61,0

Se prepararon mezclas de las muestras de ácido sin moler y molidas indicadas anteriormente, con varias proporciones de glicol. La viscosidad de cada mezcla se midió a la temperatura ambiente con un viscosímetro Brookfield. Los datos obtenidos están tabulados a continuación:

25

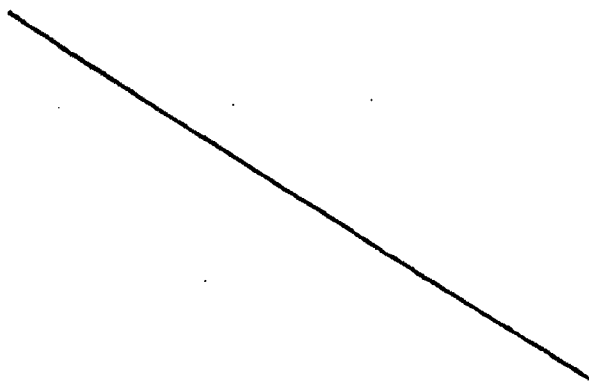




TABLA III

Mezclas de ácido sin moler/moli		Viscosidad de mezclas glicol-ácido relación glicol:ácido tereftálico.					
		1,0:1,0	1,2:1,0	1,3:1,0	1,4:1,0	1,6:1,0	2,0:1,0
5	dos.						
	100/0				.7,000 (3)	4,000 (3)	
	90/10				.4,400 (3)	3,745 (2)	2,270 (2)
	80/20	.18,000 (3)	5,040 (3)	4,965 (2)	3,570 (2)	1,985 (2)	
10	70/30	.13,600 (3)	7,680 (3)	5,820 (3)	4,730 (2)	2,620 (2)	
	40/60		29,000 (4)	16,640 (3)	12,540 (3)	8,860 (3)	
	0/100					75,000 (4)	25,000 (4)

15 Notas: En esta Tabla los números entre paréntesis indican el tamaño del husillo Brookfield usado. La viscosidad se midió a 6 r.p.m. a la temperatura ambiente.

20 En la Tabla III la distribución de partículas de la muestra 100/0 fue la indicada en la Tabla I. La muestra 0/100 tenía la distribución indicada en la Tabla II. La muestra 90/10 se componía de 90% de ácido de la Tabla I y 10% de ácido de la Tabla II y consecuentemente una distribución como sigue:

TABLA IV

Pasado a través de un cedazo de mallas (nº).		Tamaño de la Abertura del cedazo en mm.	Retenidas	Porcentaje
	20	0,8686	40	82,91
	40	0,4165	60	5,28
	60	0,2489	80	1,83
	80	0,1752	100	0,14
30	100	0,1423	140	0,44
	140	0,1041	200	0,90
	200	0,0736	250	0,80
	250	0,0600	325	1,40
	325	0,0431		6,10



Las mezclas restantes tenían las proporciones de los ácidos indicados y su distribución de partículas puede calcularse a partir de tabla IV.

5 Una simple medición cualitativa que indique si una mezcla hecha de muestras de ácido tereftálico, que tengan diferentes tamaños de partículas, formaran o no con etilenglicol una mezcla de baja viscosidad, consiste en que si el volumen total ocupado por la mezcla seca de los diferentes ácidos de diferentes tamaños de partículas  
10 es inferior al 90% del volumen total ocupado por las partículas secas cuando se han mantenido separadamente en diferentes contenedores, la mezcla de partículas de ácido formará mezclas de baja viscosidad con bajas proporciones molares de etilenglicol. Como corolario a este ensayo cualitativo, puede decirse que a mayor diferencia  
15 entre los dos volúmenes menor será la viscosidad de la lechada obtenida cuando el ácido se mezcla con el glicol.

Se ha encontrado que la temperatura de la mezcla afecta a la viscosidad de las lechadas. Así, generalmente,  
20 disminuye la viscosidad cuando aumenta la temperatura de la mezcla, y aquella pasa por un mínimo, después de lo cual aumenta rápidamente. Se ha encontrado que el mínimo depende en parte de la relación glicol a ácido.

Así para una relación glicol a ácido de 1,2:1,  
25 se ha encontrado que el mínimo es de 65°C para una mezcla de partículas de dos tamaños que contenga 65% de partículas de gran tamaño y 35% de partículas de pequeño tamaño. Para una mezcla de glicol y ácido en la proporción de 1,3:1 el mínimo tiene lugar a 80°C para una mezcla de



partículas de dos tamaños en la que los dos tamaños presentes están en la relación de 65% de partículas de gran tamaño y 35% de partículas de pequeño tamaño.

5 Los poliésteres se preparan a partir de mezclas glicol y ácido tereftálico, según el procedimiento de la presente patente, mediante reacciones de esterificación y condensación. La facilidad de manipulación de las pastas fluidas permite el uso de bajas proporciones de glicol a ácido y facilita la carga rápida de los reacto-  
10 res. El siguiente ejemplo ilustra la reacción de esterificación usando la mezcla fluida obtenida según el procedimiento de la presente patente.

EJEMPLO 3

15 35,28 Kgs. de ácido tereftálico formado por un 65% e.p. de ácido sin moler y 35% e.p. del ácido molido indicado anteriormente, se mezcló con 17,14 Kg. de etilenglicol (relación molar de glicol a ácido tereftálico = 1,3:1). La pasta fluida formada se trasladó a un reactor equipado  
20 con una columna de destilación y un agitador. La mezcla se agitó y calentó a una presión de 2,46 Kg/cm<sup>2</sup> a una temperatura de 245°C, destilando el agua formada de la mezcla. A las 3,5 horas cesó la formación de agua. A este punto se completó la reacción de esterificación.

25 En este ejemplo la pasta glicol-ácido tereftálico se trasladó fácilmente al reactor en contraste con prácticas anteriores en las que el ácido tereftálico requería un gran exceso de glicol para formar una mezcla fluida para ser cargada al reactor o cuando el glicol y



el ácido tereftálico se usaron en relaciones molares bajas, la mezcla era muy viscosa o formaba una pasta seca y entonces era necesario cargar los reactivos separadamente al reactor.

5                   La preparación de resinas de alto peso molecular a partir del producto de esterificación se lleva a cabo de acuerdo con las conocidas técnicas usuales. Así, antes de la reacción de condensación, se añade un catalizador de condensación tal como el trióxido de antimonio, litargirio o glicolato de titanio al reactor. Las reacciones se efectúan preferiblemente en ausencia de oxígeno, generalmente en una atmósfera de un gas inerte tal como el nitrógeno o parecidos, al objeto de degradar el color y obtener un producto de alto peso molecular pálido o incoloro. La  
10                   polimerización se lleva a cabo a presión reducida, generalmente por debajo de los 10 milímetros de mercurio y a una temperatura comprendida entre los 260 y 290°C.

                  El procedimiento de esta patente se ha explicado particularmente con respecto al uso de etilenglicol. También pueden usarse otros glicoles polimetilénicos, tal como el tetrametilenglicol.  
20

                  Las pastas glicol-ácido tereftálico del procedimiento de la presente patente son particularmente apropiadas en los procesos de polimerización continua en los que el glicol y el ácido se añaden continuamente. Estas  
25                   mezclas de baja viscosidad pueden verterse o bombearse o por cualquier otro sistema ser trasladadas al reactor. Pueden agitarse sin usar una fuerza excesiva y, debido a que las relaciones de materiales son aproximadamente las



relaciones teóricas, sólo es necesario recuperar pequeñas cantidades de etilenglicol en la reacción de esterificación.

5 Aun cuando ciertas variantes representativas y detalles se han descrito con el propósito de ilustrar el procedimiento de la presente patente es claro para los concededores de la técnica, que en aquel pueden efectuarse varios cambios y modificaciones sin que se aparten del espíritu del procedimiento de la presente patente.

10

N O T A  
=====

Se reivindica como objeto de esta patente de introducción.

15 1.- Procedimiento mejorado para la preparación de ésteres del ácido tereftálico y de etilenglicol por esterificación, caracterizado por formar una mezcla fluida de etilenglicol y ácido tereftálico con una viscosidad inferior a 30.000 centipoises medida a la temperatura ambiente, y en la que la relación molar de glico a ácido es  
20 de 0,9:1 a 1,3:1, estando formado el ácido tereftálico por un 40 a 90% en peso de partículas más pequeñas de 0,8686 mm. y más grandes de 0,4165 mm. y de 60 a 10% en  
25 peso de partículas más pequeñas de 0,8686 mm., la mayor parte de las cuales son más pequeñas de 0,1473 mm., conduciendo esta mezcla a un reactor, calentando y reaccionando la mezcla para formar ésteres glicólicos del ácido tereftálico.

19 DIC 1974  
5 25 118  
DICIEMBRE 1974  
CINCO CDS

2.- Procedimiento mejorado para la preparación de ésteres del ácido tereftálico.

Esta memoria consta de quince hojas escritas por una sola cara.

BARCELONA, 19 DIC. 1974

P.A.

JOAQUIN BOLIBAR

P. pi

