

444,244

PATENTE DE INVENCION

ICI CASE F.27547-SPAIN.

Int. Cl.² C08G

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN POLI(ALQUILENARILENDICARBOXILATO).

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, SW1P 3JF, Inglaterra.

La presente invención se relaciona con la producción de poliésteres por reacción en fase sólida.

En la Patente británica No. 1.387.335 se describe un procedimiento para la preparación de un poli(alquilenarilendicarboxilato) en donde se hace reaccionar un ácido

dicarboxílico aromático, en estado sólido, con un derivado formador de éster de un diol que no tiene grupos hidroxilo libres, para formar un poli(alquilenarilendicarboxilato), en donde las condiciones de reacción son controladas de tal modo que durante la reacción una parte principal de la masa de reacción forma una fase sólida. En adición, se establece que en el caso particular del uso de óxido de etileno como reactante, es decir como derivado formador de éster de un diol, la presencia de un compuesto básico como catalizador, para la reacción de esterificación inicial, es conveniente.

Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para la producción de un poli(alquilenarilendicarboxilato), en donde se hace reaccionar un ácido dicarboxílico aromático en estado sólido con un óxido de alquileno, para formar un poli(alquilenarilendicarboxilato), controlándose las condiciones de reacción de tal modo que durante toda la reacción una parte principal de la masa de reacción forme una fase sólida, y en donde la reacción de esterificación se cataliza por la presencia de ácido fosforoso o del producto de reacción de ácido fosforoso con un constituyente o constituyentes de la mezcla de reacción.

Preferiblemente, el catalizador está presente durante toda la reacción de esterificación.

Con preferencia, se añade ácido fosforoso al ácido dicarboxílico aromático al comienzo de la reacción.

La proporción de catalizador presente deberá ser preferiblemente equivalente a por lo menos 0,1 % y no superior a 5 % de ácido fosforoso en peso, basado en el ácido dicarboxílico. Más preferiblemente, el catalizador deberá ser equivalente a 0,5-1 % en peso de ácido fosforoso, basado

en el ácido dicarboxílico.

5 La reacción de policondensación se puede catalizar adicionalmente por la presencia de un catalizador de policondensación convencional, por ejemplo un compuesto de antimonio, germanio, titanio o cobalto. Si se utiliza, el catalizador de policondensación puede añadirse convenientemente al comienzo de la reacción, si bien se puede añadir en una etapa posterior.

10 Con preferencia, el ácido dicarboxílico aromático deberá estar en forma particulada sólida. Preferiblemente, la forma particulada sólida deberá mantenerse durante toda la reacción.

Especialmente, la totalidad del medio de reacción, aparte el óxido de alquileno, deberá ser sólido.

15 Sin embargo, la presente invención incluye la situación en donde una proporción menor de la fase condensada es líquida, a condición de que la masa de la fase condensada retenga una forma particulada durante toda la reacción.

20 Este componente líquido, cuando existe, puede constituir una cantidad menor de un éster intermedio de bajo punto de fusión o éster oligomérico, o puede constituir una cantidad menor de óxido de alquileno absorbido en o condensado en las partículas sólidas. Similarmente, pueden estar presentes cantidades menores de aditivos catalíticos, en forma líquida, a condición de que la masa de la fase condensada
25 retenga una forma particulada.

30 Ventajosamente, la reacción se puede efectuar en condiciones de lecho fluidificado con el fin de mejorar la uniformidad de las condiciones de reacción, para facilitar el contacto íntimo entre el ácido dicarboxílico aromático

sólido, particulado, y el óxido de alquileo en estado vapor y para reducir al mínimo la adhesión de las partículas por sinterización.

5 En el término "poli(alquilenarilendicarboxilato)" se incluyen los homopoliésteres y también los copoliésteres en los cuales una proporción menor de los grupos alquileo y/o grupos arilendicarboxilato son de estructura diferente de aquellos de la proporción principal.

10 Las ventajas de la policondensación en fase sólida son bien conocidas. Una ventaja del proceso de esta invención consiste en que como la reacción de esterificación tiene también lugar en fase sólida, la policondensación para formar poli(alquilenarilendicarboxilato) de elevado peso molecular, se puede efectuar sin la necesidad de la solidificación intermedia de una fusión de reacción seguido por la trituración a un tamaño de partícula adecuado. Esto es particularmente ventajoso cuando la fase sólida permanece en forma particulada.

20 Los ácidos dicarboxílicos aromáticos útiles en el proceso de esta invención, deberán fundir a una temperatura superior a la temperatura de reacción, preferiblemente a una temperatura de por lo menos 100°C por encima de la temperatura de reacción. Particularmente preferibles para utilizarse en la invención son los ácidos dicarboxílicos aromáticos con puntos de fusión superiores a 300°C, tales como

25 ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido naftaleno-2,7-dicarboxílico, ácido 1,2-difenoxietano-p,p'-dicarboxílico, ácido 1,4-difenoxibutano-p,p'-dicarboxílico, ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico, ácido difenilsulfona-4,4'-dicarboxílico, ácido bibencil-4,4'-dicarboxílico, ácido

30

5 estilbena-4,4'-dicarboxílico, 1,2-di-p-carboxibenzoiloxietano
y 1,6-di-p-carboxibenzamidoheptano. Debe estar presente más
de uno de dichos ácidos dicarboxílicos aromáticos de elevado
punto de fusión, bajo ciertas restricciones indicadas más
adelante. Pueden estar presentes cantidades menores de ácidos
dicarboxílicos de punto de fusión inferior, particularmente
ácidos dicarboxílicos alifáticos de 2 a 8 átomos de carbono,
por ejemplo ácido adípico, pero si está presente más de un
10 % aproximadamente de un ácido que funde por debajo de la
temperatura de reacción, puede dejar de mantenerse una estruc-
tura particulada sólida.

15 El poliéster producido por el proceso debe
fundir a una temperatura superior a la temperatura de poli-
merización. En la práctica, esto significa que el poliéster
debe fundir preferiblemente a una temperatura superior a
200°C.

El óxido de alquileo útil en el proceso de
esta invención, es con preferencia óxido de etileno.

20 El poli(alquilenarilendicarboxilato) según el
proceso de esta invención, es con preferencia poli(etilen-
tereftalato).

25 Constituye una característica del proceso de
esta invención el que la reacción del ácido dicarboxílico con
el derivado del diol y la policondensación, se presentan si-
multáneamente dentro del lecho, de modo que tanto el polímero
como el ácido aromático sin cambiar están presentes en un
estado intermedio del proceso, con solo una cantidad menor
de especies oligoméricas de bajo punto de fusión. Esta situa-
ción contrasta con los procesos convencionales para la fabri-
30 cación de poliéster, en los cuales se acumula una elevada

concentración de especies oligoméricas de bajo punto de fusión en una etapa intermedia y prácticamente la totalidad del ácido dicarboxílico aromático libre se consume antes de iniciarse la producción de especies poliméricas.

5 Es importante obtener un equilibrio entre la esterificación por el derivado formador de éster del diol y la policondensación, de manera que permanezca baja la concentración de especies oligoméricas de bajo punto de fusión. La temperatura a la cual puede alcanzarse dicho equilibrio
10 depende de la estructura polimérica, de la velocidad de alimentación de vapor y de la concentración de catalizador, pero normalmente reside entre 160 y 240°C. Debe entenderse que cuando se lleva a cabo una polimerización en polvo final, separada, la temperatura de esta etapa puede ser superior a
15 240°C si el punto de fusión del producto es suficientemente alto, y también que el presente procedimiento se puede efectuar de tal manera que la temperatura de reacción se incrementa a medida que lo hace el grado de conversión a polímero, y en tales casos la temperatura en las etapas últimas
20 puede superar los 240°C.

El procedimiento se puede llevar a cabo continua o discontinuamente.

25 Los poli(alquilenarilendicarboxilatos) de esta invención, son adecuados para la fabricación de fibras, películas o artículos de moldeo.

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

EJEMPLO 1

30 100 partes de ácido tereftálico en forma de partículas de un tamaño que pasa a través de un tamíz de 300

micras de apertura de malla y queda retenido en un tamiz de 30 micras de apertura de malla, se enlechan en una solución de 0,5 partes de ácido fosforoso en agua y el agua se evapora con agitación continua. El residuo sólido se seca a 60°C y 15 mm de Hg de presión, tras lo cual se carga en un reactor de lecho fluido precalentado consistente esencialmente en un cilindro vertical con un soporte de cristal sinterizado cerca del fondo, una entrada de gas por debajo del soporte de cristal sinterizado y un tabique próximo a la parte superior para evitar el arrastre de partículas sólidas al exterior del reactor.

Un termopar situado justo por encima del soporte de cristal sinterizado permite la medición de la temperatura en el lecho fluidificado. El reactor está rodeado por un horno cilíndrico.

Se pasa nitrógeno caliente a través del reactor a presión atmosférica, a una velocidad de 7,5 partes por minuto, hasta que la temperatura del lecho se establece en 235°C, tras lo cual se pasa a través del reactor, durante 25 horas, una mezcla de nitrógeno caliente (5,6 partes por minuto) y óxido de etileno (3 partes por minuto), manteniéndose la temperatura en 235°C durante todo este periodo. Finalmente, el lecho se deja enfriar a temperatura ambiente con paso de nitrógeno.

El producto es poli(etilentereftalato) de viscosidad intrínseca (η) 0,47 dl/g (ortoclorofenol, a 25°C).

EJEMPLOS 2 A 6

Estos ejemplos se llevan a cabo básicamente según el ejemplo 1, con las diferencias indicadas en la tabla 1. Cuando se muestra un valor para el contenido en oligómero, éste fue determinado por extracción con cloroformo caliente.

5 En el ejemplo 1, el grado en el cual el rendimiento no llega al 100 %, se debe a pérdidas mecánicas; prácticamente en el producto no están presentes ácido dicarboxílico sin reaccionar ni ningún otro producto ácido. En los otros ejemplos, los productos ácidos son extractados con una solución acuosa al 10 % de carbonato sódico, fría, seguido por lavado con agua, ácido clorhídrico 2N frío y agua y el producto resultante se seca. Los resultados se muestran en la tabla 1.

EJEMPLOS 7 a 11

10 Estos ejemplos se llevan a cabo básicamente según el ejemplo 1 con las diferencias mostradas en la tabla 2 y con la diferencia adicional de que en cada ejemplo estaba presente en el ácido tereftálico de partida trióxido de antimonio correspondiente a 410 partes por millón de antimonio.
15 Los resultados se muestran en la tabla 2.

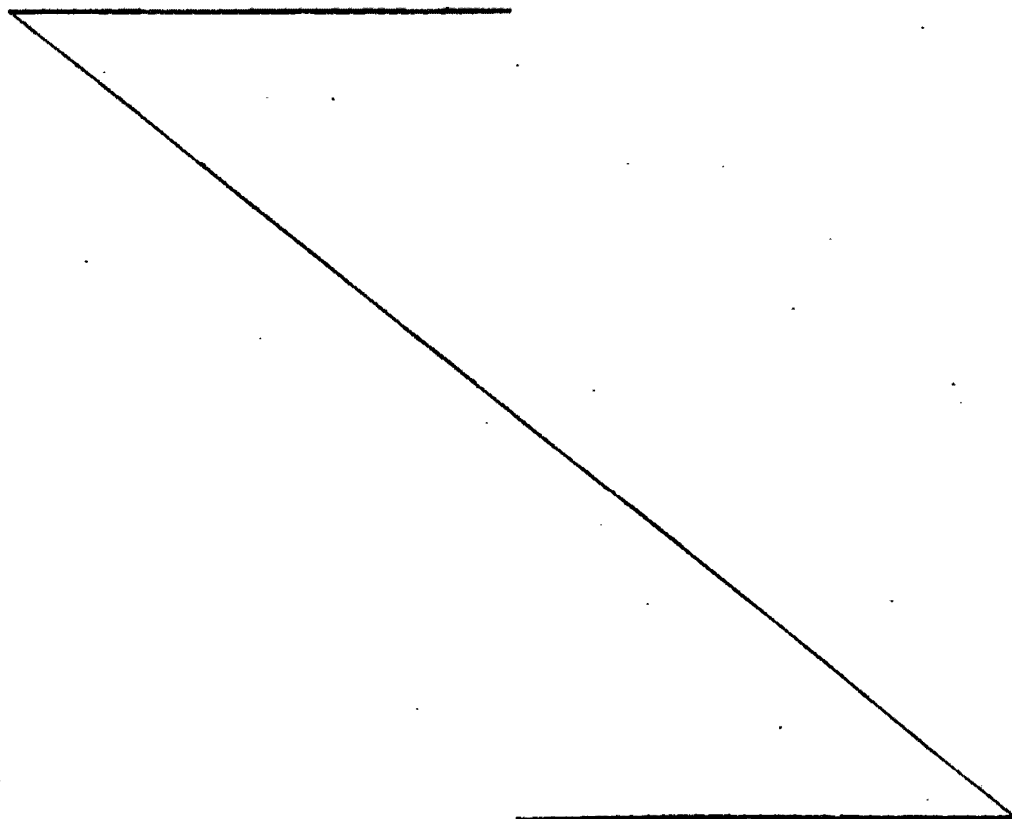


TABLA 1

Ejemplo	Concentración de catalizador (ácido fosforoso) % *	Tiempo de reacción (horas)	Presión parcial de óxido de etileno (atmosferas)	Temperatura de reacción °C	Temperatura de óxido de etileno °C	Contenido en oligómero en el producto %	Rendimiento en poliéster %
1	0,5	25	0,25	235	235	1,4	94
2	0,5	5	0,25	225 - 234	243	3,6	29,3
3	0,5	10	0,25	222 - 239	230	3,4	57,9
4	0,5	15	0,25	228 - 239	239	5,3	78,5
5	0,25	15	0,25	228 - 238	238	1,3	28,7
6	0,25	15	0,33	230 - 238	238	2,3	47,3

* En cada caso % es un peso, basado en ácido tereftálico.

TABLA 2

Ejemplo	Concentración de catalizador (ácido fosforoso) % *	Tiempo de reacción (horas)	Presión parcial de óxido de etileno (atmosferas)	Temperatura de reacción °C	Temperatura de óxido de etileno °C	Contenido en oligómero en el producto %	Rendimiento en poliéster %
7	1,0	5	0,25	230 - 232	232	5,5	47,0
8	0,5	5	0,25	223 - 236	236	0,7	28,6
9	0,5	10	0,25	228 - 235	235	0,7	45,7
10	0,5	15	0,25	226 - 235	235	1,1	57,2
11	0,25	15	0,25	232 - 238	238	1,1	22,4

* En cada caso % es un peso, basado en ácido tereftálico.

EJEMPLOS 12 A 14

5 Se repite el ejemplo 1 utilizando dióxido de germania como catalizador, añadido inicialmente al ácido tereftálico en una proporción equivalente a 118 partes por millón, en peso, basado en el ácido tereftálico. En la tabla 3, se muestran otras diferencias con respecto al ejemplo 1, junto con los resultados de los experimentos.

TABLA 3

Ejemplo	Concentración inicial de ácido fosforoso % *	Concentración inicial de dióxido de germanio ppm GeO ₂	Tiempo de reacción (horas)	Temperatura de reacción °C	Presión parcial de óxido de etileno (atmosferas)	Contenido en oligómero en el producto %	Contenido en poliéster del producto %
12	0,5	118	5	220	0,25	2,0	18,6
13	0,5	118	10	223	0,25	2,8	44,2
14	0,5	118	15	223	0,25	1,8	67,1

* En cada caso % es en peso, basado en ácido tereftálico.

10

N O T A

15

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 Inglaterra con el nº 1349/75 de 13 de enero de 1.975; aco-

5 giéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN POLI(ALQUILENARILENDICARBOXILATO); caracterizándose por lo siguiente:

10 1.- Procedimiento para preparar un poli(alquilenarilendicarboxilato), en donde se hace reaccionar un ácido dicarboxílico aromático en estado sólido con un óxido de alquileo, para formar un poli(alquilenarilendicarboxilato), controlándose las condiciones de reacción de manera que, durante toda la reacción, la mayor parte de la masa de reacción forme una fase sólida; caracterizado porque la reacción de esterificación se cataliza por la presencia de ácido fosforoso o del producto de reacción de ácido fosforoso con un constituyente o constituyentes de la mezcla de reacción.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador está presente durante toda la reacción de esterificación.

20 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido fosforoso se añade al ácido dicarboxílico aromático al comienzo de la reacción.

25 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la proporción de catalizador presente es equivalente a por lo menos 0,1 % y no superior al 5 % en peso del ácido dicarboxílico.

30 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la proporción de catalizador presente es equivalente a por lo menos 0,5 % y no superior a 1 % en peso del ácido dicarboxílico.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción de policondensación se cataliza adicionalmente por la presencia de un catalizador de policondensación.

5 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la reacción de policondensación se cataliza adicionalmente por la presencia de un compuesto de antimonio, germanio, titanio o cobalto.

10 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la policondensación se cataliza adicionalmente por la presencia de un compuesto de antimonio.

15 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado porque el catalizador de policondensación se añade al comienzo de la reacción.

10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el ácido dicarboxílico aromático se encuentra en forma particulada sólida.

20 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la forma particulada sólida se mantiene durante toda la reacción.

25 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque todo el medio de reacción, aparte del óxido de etileno, permanece sólido durante la reacción.

13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se efectúa bajo condiciones de lecho fluidificado.

30 14.- Procedimiento según cualquiera de las rei-

vindicaciones anteriores, caracterizado porque el ácido dicarboxílico aromático tiene un punto de fusión superior a 300°C.

5 15.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el ácido dicarboxílico es ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido naftaleno-2,7-dicarboxílico, ácido 1,2-difenoxietano-
p,p'-dicarboxílico, ácido 1,4-difenoxibutano-p,p'-dicarboxílico, ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico, ácido difenilsulfona-
10 4,4'-dicarboxílico, ácido bibencil-4,4'-dicarboxílico, ácido estilbena-4,4'-dicarboxílico, 1,2-di-p-carboxibenzoiloxietano y 1,6-di-p-carboxibenzamidohexano.

15 16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los reactivos se eligen de tal modo que el polímero resultante es de punto de fusión superior a 200°C.

20 17.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el óxido de alquileo se vaporiza a un gas químicamente inerte que se pasa a través de la masa de ácido dicarboxílico aromático.

18.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se efectúa a una gama de temperatura del orden de 160-240°C.

25 19.- Procedimiento para preparar un poli(alquilenarilendicarboxilato), tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 13 ENE. 1976

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBA Y MODET

De p. Firmador: L. Gasto Fernández

