

10	ES	17	NÚMERO	13
		21	449909	
		22	FECHA DE PRESENTACIÓN	1976



ESPAÑA

PATENTE DE INTRODUCCION

12) FECHA DE PUBLICIDAD	5) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G
6) TITULO DE LA INVENCIÓN Procedimiento para preparar un éster de ácido tereftálico y de polimetilenglicol.	
7) PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION Patente inglesa no. 1.261.529 publicada el 26 de enero de 1.972	
8) SOLICITANTE (8) IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.	
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Imperial Chemical House, Millbank, Londres S.W.1., Inglaterra.	
9) INVENTOR (9)	
10) TITULAR (10)	
11) REPRESENTANTE GOMEZ-ACEBO	

Esta invención se relaciona con un procedimiento mejorado para preparar ésteres glicólicos de ácido tereftálico incluyendo poliésteres lineales. Más particularmente, la invención se relaciona con un procedimiento que puede ponerse en práctica como un proceso discontinuo o continuo para producir poliésteres lineales de elevado peso molecular y de alta calidad.

En la actualidad los poliésteres lineales de elevado peso molecular son producidos a escala comercial mediante el proceso de intercambio de ésteres. Por ejemplo, en la producción de tereftalato de polietileno lineal altamente polimérico, se calienta el éster de dimetilo de ácido tereftálico con un exceso de etilenglicol en presencia de un catalizador de intercambio de éster, a una temperatura de unos 155 a 230°C, a presión atmosférica, hasta que se ha liberado la cantidad teórica de alcohol metílico. El glicol en exceso se destila entonces y el producto restante se polimeriza mediante una reacción de condensación con eliminación de glicol mediante calentamiento en presencia de un catalizador, a temperaturas elevadas y bajo presiones reducidas, hasta que se forma un producto de alto peso molecular.

El tereftalato de etileno polimérico puede producirse calentando ácido tereftálico con etilenglicol, para formar el éster de diglicol que puede polimerizarse entonces por calentamiento en presencia de un catalizador, bajo presiones reducidas, para formar un producto de alto peso molecular. Sin embargo, este proceso no ha tenido éxito a escala comercial debido a que la esterificación de ácido tereftálico con etilenglicol, a presión atmosférica, requiere largos tiempos de calentamiento a temperatura elevada y también requiere el empleo

de un gran exceso de glicol. Se ha intentado producir tereftalato de polietileno haciendo reaccionar etilenglicol con ácido tereftálico bajo presión superatmosférica a temperaturas elevadas, pero este proceso sufre el inconveniente de que parte del glicol se convierte en poliéteres y otros productos y, en adición, debe utilizarse un gran exceso de glicol. Se sabe que los poliéteres contribuyen a la coloración e inestabilidad del tereftalato de polietileno lineal de alto peso molecular. Igualmente, los enlaces éter del poliéster causan la disminución del punto de fusión del poliéster y reducen la estabilidad del polímero.

Constituye un objeto de la presente invención proporcionar un proceso mejorado para producir poliésteres lineales. Otro objeto de la invención consiste en proporcionar un procedimiento para preparar poliésteres lineales a partir de ácidos dicarboxílicos libres y glicol libre como reactantes. Otro objeto más es proporcionar un proceso continuo para preparar un poliéster lineal altamente polimérico. Otro objeto aún de la invención es proporcionar un procedimiento para preparar poliésteres lineales poliméricos en los cuales se utiliza una cantidad mínima de catalizador y la resina de poliéster lineal de alto peso molecular producida contiene solo una pequeña cantidad de residuo catalítico.

En un proceso para preparar tereftalato de polietileno, usando etilenglicol y ácido tereftálico, como reactantes, es deseable evitar el empleo de un exceso de glicol y usar estos materiales en la relación molar de 1:1, puesto que esta es la relación teórica requerida para formar polímero de alto peso molecular. El empleo de glicol en exceso es indeseable a causa de que se desperdicia calor, reduciéndose la productividad del reactor y el exceso tiene que ser separado y recupe-

rado en el proceso.

Según las sugerencias anteriores, la relación teórica de 1:1 puede ser alcanzada utilizando agua u otro diluyente, para proporcionar una fluidez suficiente a la mezcla de glicol-ácido tereftálico, de modo que pueda ser agitada y pueda impartirse el calor de forma homogénea y eficaz por toda la mezcla. Sin embargo, el empleo de tales diluyentes no es satisfactorio. Naturalmente, los diluyentes deben ser separados en el proceso y su empleo resulta costoso, se disminuye la productividad del reactor y se requiere calor para mantener al diluyente a la temperatura de los reactantes.

Es conocido en la técnica que las mezclas de glicol-ácido tereftálico que tienen poco exceso de glicol, forman pastas que pueden ser agitadas solamente con gran dificultad teniendo dichas pastas pobres características de transferencia térmica. Dichas mezclas son difíciles de calentar uniformemente y la resina preparada a partir de ellas está decolorada debido a cierta descomposición causada por un sobrecalentamiento local.

En la patente británica No. 990.642, se describe un proceso en el cual se mezclan ácido tereftálico y etilenglicol en una relación molar de 1:2 a 1:15, siendo eliminado el glicol en exceso mediante destilación hasta obtener una relación molar no superior a 1:1,9, tras lo cual la mezcla se hace reaccionar bajo presión superatmosférica. El gran exceso de glicol se utiliza según dicha patente para proporcionar una mezcla que puede ser mezclada sin el empleo de una energía excesiva. Dicha patente establece que cuando la relación molar es inferior a 1,5, como en el caso en el cual se utilizan 80 partes de ácido tereftálico y 40 partes de etilenglicol, la mezcla no llega

a ser una lechada y la operación de cargar la mezcla en un reactor llega a ser muy difícil. En éste caso, el ácido tereftálico y el etilenglicol deben ser cargados por separado. La patente puntualiza también que en dicho caso los vanos mezcladores conformados en forma de paletas usuales no son satisfactorios y se necesita emplear vanos de tipo amasadores o vanos que tienen efectos similares siendo muy grande la energía necesaria para llevar a cabo el mezclado en las etapas iniciales.

La patente británica No. 1.060.214 menciona la pasta intratable formada por mezclas de glicol-ácido tereftálico y establece que una mezcla de 1,3 moles de etilenglicol y 1 mol de ácido tereftálico forma un polvo blanco. Según esta patente, la pasta inicial puede ser diluida mediante homogenización de mezclas de glicol con ácido tereftálico en una relación de 2:1 a 1:1 siendo alcanzado el límite de 1:1 en el empleo de glicoles que tiene 6 ó más átomos de carbono. Por otra parte, esta patente establece que con etilenglicol se producen pastas mediante el empleo de una relación molar de 1,3-2:1, que tienen una viscosidad Brookfield inicial, a una temperatura que oscila entre la ambiente y 72°C, superior a 300.000 centipoises cuando se emplea una relación de 1,3:1.

De éste modo, y según la técnica anterior, no se ha obtenido una mezcla fluida de la relación modelo teórica de 1:1 de etilenglicol a ácido tereftálico y no resulta practicable emplear dicha relación en la esterificación de ácido tereftálico.

Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que pueden obtenerse mezclas fluidas (por cuyo término se quiere dar a entender mezclas que tienen una viscosidad Brookfield a 25°C inferior a 300.000 poises, medida a bajo esfuerzo cortante) de

etilenglicol con ácido tereftálico, utilizando el glicol y el ácido en relaciones molares de 0,9:1 a 1,3:1, cuando el ácido tereftálico consiste en partículas de diferentes tamaños, con una distribución de tamaños adecuada. Una distribución de partículas de diferentes tamaños que se ha encontrado que resulta adecuada, es tal que las partículas más grandes comprendan de 35 a 90 % en peso del peso total de las partículas presentes, siendo el resto partículas más pequeñas, de las cuales una porción principal son de $4/10$ ó menos del tamaño máximo de las partículas más grandes y constituyen más del 90 % del número total de partículas presentes.

Por ejemplo, para preparar una mezcla fluida de etilenglicol y ácido tereftálico, en la cual el glicol y el ácido están presentes en la relación molar de 1:1 y el ácido tereftálico consiste en partículas de dos tamaños, las partículas más grandes deberán comprender de 35 a 90 % en peso del peso total de las partículas presentes de ácido tereftálico. Las partículas más pequeñas de ácido tereftálico comprenden al resto del ácido y estas partículas deberán ser de un tamaño tal que sean $4/10$ ó menos del tamaño máximo de las partículas más grandes. En mezclas de ácido tereftálico en donde las partículas consisten en más de dos tamaños, se obtiene una mezcla fluida con bajas relaciones de glicol, cuando los tamaños de las partículas más pequeñas tienen un tamaño medio de $4/10$ ó menos del tamaño máximo de las partículas más grandes próximas.

Convenientemente, el ácido tereftálico comprende 40-90 % en peso de partículas inferiores a 0,87 mm y superiores a 0,42 mm y de 60 a 10 % en peso de partículas más pequeñas que tienen un tamaño inferior a 0,42 mm y de las cuales la porción principal son partículas inferiores a 0,15 mm.

TABLA I

Tamiz malla No. pasa a través	Tamaño abertura tamiz (mm)	Se retiene en	%
20	0,87	40	92,32
40	0,42	60	5,8
60	0,25	-	1,88

Una muestra comparativa, molturada, de ácido tereftálico, tenía el siguiente análisis granulométrico en los tamices standard USA:

TABLA II

Tamiz malla No. pasa a través	Tamaño abertura tamiz (mm)	Se retiene en	%
-	-	40	0,2
40	0,42	50	0,2
50	0,29	70	1,0
70	0,21	80	0,8
80	0,17	100	1,4
100	0,15	140	4,4
140	0,10	200	9,0
200	0,07	250	8,0
250	0,06	325	14,0
325	0,04	-	61,0

Se prepararon mezclas de las anteriores muestras comparativas de ácidos, sin molturar y molturadas, y se mez-

clararon con diversas proporciones de glicol. La viscosidad de cada mezcla fue medida a temperatura ambiente con un viscosímetro Brookfield. Los datos obtenidos se ofrecen en la siguiente Tabla:

TABLA III

Mezclas de ácidos sin molturar/molturados	Viscosidad de las mezclas glicol-ácido Relación glicol:ácido tereftálico					
	1:1	1,2:1	1,3:1	1,4:1	1,6:1	2:1
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)	-
70/30	13.600(3)	6.780(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)

En la Tabla anterior, las cifras entre paréntesis indican el número del tamaño de la aguja Brookfield utilizada. La viscosidad fue medida a 6 rpm, a 25°C.

En la Tabla III anterior, la distribución de partículas de la muestra comparativa 100/0 es la mostrada en la Tabla I. La muestra comparativa 0/100 tendrá la distribución mostrada en la Tabla II anterior. La muestra 90/10 estará compuesta de 90 % del ácido de la Tabla I y 10 % del ácido de la Tabla II y, consecuentemente, con la siguiente distribución (permitiendo una pequeña pérdida):

TABLA IV

Malla No. pasa a través	Tamaño abertura tamiz (mm)	Retenido en	%
20	0,87	40	82,91
40	0,42	60	5,28
60	0,25	80	1,83
80	0,17	100	0,14
100	0,15	140	0,44
140	0,10	200	0,90
200	0,07	250	0,80
250	0,06	325	1,40
325	0,04	-	6,10

5 Las restantes muestras tendrán las proporciones de los dos ácidos indicadas y su distribución de partículas puede calcularse a partir de la Tabla anterior.

10 Una simple medida cualitativa que podrá indicar si una mezcla preparada de muestras de ácido tereftálico que tienen diferentes tamaños de partícula, formará o no una mezcla de baja viscosidad con etilenglicol, es aquella si el volumen total ocupado por la mezcla seca de los ácidos de diferentes tamaños de partícula es inferior al 90 % del volumen total ocupado por las partículas secas cuando se mantienen por separado en distintos recipientes, formando la mezcla de partículas de ácido mezclas de baja viscosidad con bajas relaciones molares de etilenglicol. Como corolario a este ensayo cualitativo, puede decirse que cuanto mayor sea la diferencia
15 en los dos volúmenes menor será la viscosidad de la lechada ob-

tenida cuando el ácido se mezcla con glicol.

La temperatura de la mezcla se ha encontrado que tiene un efecto sobre la viscosidad de la lechada. Así, la viscosidad disminuye generalmente a medida que aumenta la temperatura de la mezcla que pasa a través de un mínimo, después de lo cual aumenta rápidamente. Se ha encontrado que el mínimo depende en cierto grado de la relación de glicol a ácido. Por lo tanto, para una relación de glicol a ácido de 1,2:1, se ha encontrado que el mínimo reside en 65°C para una mezcla de dos partículas que contiene 65 % de partículas grandes y 35 % de partículas pequeñas. Para una mezcla de glicol y ácido en una relación de 1,3:1, el mínimo se presenta en 80°C para una mezcla de dos partículas, encontrándose los dos tamaños presentes en la relación de 65 % de partículas grandes y 35 % de partículas pequeñas.

Los poliésteres se preparan a partir de mezclas de glicol y ácido tereftálico de la presente invención, mediante reacciones de esterificación y condensación. La fácil manipulación de las lechadas fluidas permite el empleo de menores relaciones de glicol a ácido y facilita el rápido cargado de los recipientes de reacción. El siguiente ejemplo ilustra la reacción de esterificación y la lechada fluida según la invención. El producto de reacción es naturalmente el tereftalato de bis-hidroxi-etileno y sus oligómeros.

EJEMPLO

Se mezclan 35 kg de ácido tereftálico, compuesto de 65 % en peso de ácido sin molturar y 35 % en peso de ácido molturado, que anteriormente se ha indicado, con 17 kg de etilenglicol (relación molar de glicol a ácido tereftálico

de 1,3:1). La lechada fluida formada (que tiene una viscosidad Brookfield a 25°C inferior a 30.000 centipoises, medida a bajo esfuerzo cortante) se introduce en un reactor equipado con una columna de destilación y un agitador. La lechada se agita y calienta bajo una presión de 2,45 kg/cm² relativos a una temperatura de 245°C a medida que el agua destila de la mezcla. Transcurridas tres horas y media a terminado el desprendimiento de agua. En éste momento, se completa la reacción de esterificación.

En el ejemplo anterior, la lechada de glicol-ácido tereftálico pudo introducirse fácilmente en el reactor. Esto puede ser contrastado con las prácticas de la técnica anterior en donde el ácido tereftálico requiere un gran exceso de glicol para formar una mezcla fluida que pueda cargarse en un recipiente de reacción o cuando el glicol y ácido tereftálico se utilizan en bajas relaciones molares, las mezclas son muy viscosas o se forma una pasta seca, siendo necesario cargar los reactantes por separado en el recipiente de reacción.

La preparación de las resinas de elevado peso molecular a partir de producto de esterificación, se efectúa según las técnicas conocidas usuales. Así, antes de la reacción de condensación se añade un catalizador de condensación, tal como trióxido de antimonio, litergirio o glicolato de titanio. Las reacciones se efectúan preferiblemente en ausencia de oxígeno, generalmente en una atmósfera de un gas inerte, tal como nitrógeno o similar, al objeto de disminuir el oscurecimiento y obtener un producto válido o incoloro de elevado peso molecular. La polimerización se efectúa bajo presión reducida, generalmente inferior a 10 mm de mercurio, y normalmente a una presión de o por debajo de un milímetro de mercurio, a una temperatura del orden de 260 a 290°C.

La invención ha sido particularmente ilustrada con respecto al empleo de etilenglicol. Pueden usarse igualmente otros polimetilenglicoles, tal como tetrametilenglicol.

5 Las lechadas de glicol-ácido tereftálico de la invención son particularmente útiles en los procesos continuos de polimerización en donde el glicol y el ácido se añaden continuamente y se extrae también de forma continua producto. Estas mezclas de baja viscosidad pueden ser coladas o pueden ser bombeadas o de otro modo transportadas a un sistema de reacción.
10 Pueden agitarse sin el empleo de una energía excesiva y debido a que las proporciones de materiales alcanzan las relaciones teóricas, necesita recuperarse poca cantidad de glicol de la reacción de esterificación.

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.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar un éster de ácido tereftálico y de polimetilenglicol, mediante esterificación directa, caracterizado porque comprende formar una mezcla del glicol y ácido en una relación molar del orden de 0,9:1 a 1,3:1, siendo el tamaño y distribución de tamaños de partículas del ácido tereftálico tal que la mezcla tiene una viscosidad Brookfield inferior a 30.000 centipoises a 25°C, medida a bajo esfuerzo cortante; transportar la mezcla a un reactor y calentar la mezcla.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el glicol es etilenglicol.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el glicol es tetrametilenglicol.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque el ácido tereftálico consiste en partículas de distintos tamaños, de modo que las partículas más grandes comprenden del 35 al 90 % en peso del total, siendo el resto partículas más pequeñas de las cuales una proporción principal son de 4/10 ó menos del tamaño máximo de las partículas más grandes y constituye más del 90 % del número total de partículas presentes.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el ácido tereftálico comprende 40 a 90 % en peso de partículas inferiores a 0,87 mm y superiores a 0,42 mm, y de 60 a 10 % en peso de partículas más pequeñas que tienen un tamaño inferior a 0,42 mm y de las cuales la porción principal son de un tamaño inferior a



0,15 mm.

5 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la distribución del tamaño de partículas del ácido tereftálico es tal que el ácido puede prepararse como una mezcla seca de muestras de ácido tereftálico de diferentes tamaños de partícula, teniendo la mezcla un volumen inferior al 90 % del volumen total ocupado por las muestras separadas.

10 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la mezcla del glicol y ácido tereftálico se hace reaccionar para formar tereftalato de bis-hidroxipolimetileno y sus oligómeros.

15 8.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el tereftalato y sus oligómeros se hacen reaccionar adicionalmente para formar un poliéster lineal.

9.- Procedimiento para preparar un éster de ácido tereftálico y de polimetilenglicol, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

16 JUL. 1976

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

GÓMEZ ACEBO Y MOJER

pp Firmados J. Suarez Diaz

