



PATENTE DE INTRODUCCION

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F
------------------------	--

54 TITULO DE LA INVENCIÓN "Procedimiento para la condensación en fase sólida de poli- (tereftalato de butileno)".
56 PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION PATENTE ALEMANA P 23 15 272.9 de 27 de marzo de 1.973

71 SOLICITANTE (ES) LA SEDA DE BARCELONA, S.A.
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Via Augusta, 197.199 - BARCELONA.-
72 INVENTOR (ES)
73 TITULAR (ES)
74 REPRESENTANTE D. JOAQUIN BOLIBAR PERA.

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

M e m o r i a d e s c r i p t i v a

La presente patente se refiere a un procedimiento para la condensación en fase sólida para la obtención de masas de poliéster de elevado peso molecular hilables a base de poli (tereftalato de butileno). El presente procedimiento para la condensación en fase sólida, tiene especialmente aplicación para las masas de poliéster hilables que se componen por lo menos de 95% en moles de radicales de ácido tereftálico y por lo menos de 95% en moles de radicales de butilén-glicol.

En numerosas patentes, ya se han descrito procedimientos para la condensación en fase sólida de poliésteres termoplásticos, en especial a base de poli (tereftalato de etileno). Generalmente, se realiza dicho procedimiento obteniendo una masa hilable de poliéster mediante la policondensación en estado de fusión, retirando la masa fundida viscosa fuera del recipiente de policondensación, enfriándola en un medio refrigerante de manera que tiene lugar una solidificación de la masa fundida, triturando la masa fundida solidificada, secando dicha masa triturada y haciéndola cristalizar a temperaturas de 60°C por debajo de su temperatura de fusión durante un tiempo prolongado, y a continuación mantenerla a una temperatura de 5 a 60°C por debajo de su temperatura de fusión para llevar a cabo la condensación en fase sólida. La última etapa del procedimiento determina el peso molecular de la fase sólida,

permitiendo obtener pesos moleculares especialmente elevados en condiciones de reacción realizadas cuidadosamente.

En la patente austriaca nº 292.316, se pone de relieve la importancia decisiva que tienen las etapas del procedimiento relativas al secado y a la cristalización, puesto que el contenido en agua de una masa hilable, triturada y seleccionada para la condensación en fase sólida no debe contener más de un 0,01% en peso, a fin de evitar una desintegración hidrolítica de la cadena del polimero en gran parte.

Con objeto de reducir los tiempos de secado y cristalización, la patente alemana publicada nº 1.905.677 propone un procedimiento en forma continua en el que se pone la masa fundida de poliéster en contacto con un líquido solamente durante el tiempo necesario para facilitar la trituración del poliéster extruído, separándose después rápidamente las porciones de masa obtenidas del líquido que ha servido para realizar el enfriamiento de manera que las porciones de masa retienen la mayor cantidad de calor posible, lo que conduce a una reducción considerable del tiempo de permanencia en la cámara de cristalización. Por cierto, este método permite reducir el tiempo de secado y cristalización, pero se deben mantener ambas etapas del procedimiento para llegar a obtener porciones de masa de poliéster capaces de ser polimerizadas.

En los ejemplos 6 y 7 de la patente blega núm. 741.084 se describe un poli (tereftalato de butileno) de elevado peso molecular. Para obtener este poli (tereftalato de butileno) de elevado peso molecular, la patente USA núm. 3,405.098 describe un procedimiento de condensación en fase

sólida. De acuerdo con dicho procedimiento se enfría la masa fundida de poliéster, por lo cual ésta se solidifica en forma amorfa, a continuación se calienta a 110-60°C por debajo de su temperatura de fusión (siendo para el poli (tereftalato de etileno) de 150-200°C), con objeto de efectuar un secado y una cristalización parcial del poliéster moliéndose a continuación hasta convertirlo en un polvo, que pasa por un tamiz de malla 20, y finalmente se poli-condensa el poliéster molido en un leche fluidizado a una temperatura entre 200 y 325°C.

Por este motivo, el experto debía esperar que al aplicar el procedimiento de la condensación en fase sólida a las porciones de masa de poli (tereftalato de butileno) no se podría prescindir de las etapas del procedimiento relativas al secado y a la cristalización. Se encontró sorprendentemente, que al utilizar porciones de masa de poli (tereftalato de butileno) con un contenido en ácido tereftálico de al menos 95% en moles y un contenido de 1,4 butandiol de la menos 95% en moles, se puede prescindir de dichas etapas del procedimiento.

El procedimiento de la condensación en fase sólida de la presente patente se caracteriza en que se tritura una masa fundida de un precondensado de poli (tereftalato de butileno) enfriada, y se calientan a continuación las porciones de masa obtenidas sin secado ni precristalización a una temperatura entre los 5 a 60°C, preferentemente de 5 a 30°C por debajo de la temperatura de fusión de la masa hilable. Se puede realizar el enfriamiento del poli (tereftalato de butileno) por cualquier medio de enfria-

miento, por ejemplo, con un líquido o una superficie metálica conductora del calor, siendo la temperatura de enfriamiento aplicada del orden de 0 a 100°C. Solamente es preciso poder cortar o triturar el políester extruido hasta
5 llegar a obtener porciones de masa o un granulado, según el caso. Como ya es conocido, es por este motivo conveniente obtener un granulado lo más uniforme posible a fin de que también puede realizarse de forma uniforme el aumento del peso molecular en la condensación en fase sólida.

10 Se realiza el calentamiento de las partículas de masa obtenidas por trituración a una temperatura de 5 a 60°C por debajo de su temperatura de fusión, según dos variantes.

Según una forma de realización del procedimiento se introduce directamente el precondensado en un recipiente de reacción triturado y enfriado, y en su caso, después de haber eliminado el exceso del medio líquido de enfriamiento el cual se encuentra en la superficie de las porciones de la masa, manteniéndose la temperatura de dicho recipiente de reacción entre los 5 a 60°C por debajo de la temperatura de fusión del precondensado y siendo dicho recipiente adecuado para realizar la condensación en fase sólida, es decir, que esté provisto de las correspondientes tuberías de entrada y salida de gas, o conexiones para realizar el vacío, según el caso. En este reactor, se puede
15 realizar la condensación en fase sólida según cualquier procedimiento, por ejemplo mediante gas inerte y/o en el vacío. Como la forma de realización del recipiente de reacción no tiene importancia para el presente procedimiento,
20
25

sinó que es conocido, se puede prescindir de una descripción detallada, o se puede remitir el lector a los ejemplos que se dan más adelante.

5 Según una segunda variante del procedimiento, las porciones de masa de poliéster se ponen en un recipiente de reacción el cual se calienta enseguida y con gran rapidez a la adecuada temperatura de condensación en fase sólida.

10 En el dibujo que se acompaña, se representa esquemáticamente una forma de realización del primer procedimiento mencionado y se puede describir de la siguiente manera:

15 El precondensado de poli (tereftalato de butileno) obtenido en el reactor -1- del condensado fundido se extrusiona a través de las boquillas -2-, en forma de un haz de filamentos -3-, enfriándolo y triturándolo en un granulador -4- sumergido en agua. Se conduce el granulado a una centrífuga -5- donde se separa el exceso de agua, y se almacena en un silo -6-, o bien se introduce de la
20 centrífuga a un secador oscilante -7- precalentado a 220°C por la abertura de carga -8-, siendo elevada inmediatamente la temperatura de reacción sin la fase de secado y cristalización. Al final de la condensación en fase sólida se retira el granulado a través de la abertura -9-.

25 Si se utiliza agua como medio de enfriamiento de la masa fundida, el granulado utilizado para la condensación en fase sólida que se realiza inmediatamente después del enfriamiento podrá presentar un contenido en agua de hasta un 0,5% en peso, con preferencia hasta un 0,1% en

peso, sin quedar afectado el curso de la condensación en fase sólida. La mejor manera de eliminar el exceso de agua es por centrifugado de las porciones de masa sintética, utilizando por ejemplo una centrifugadora.

5 La masa de poli (tereftalato de butileno) empleada en llevar a cabo la condensación en fase sólida puede presentar cualquier forma de trituración y cualquier tamaño de partículas, pudiendo presentar la forma de un granulado, de perdigones o de un polvo de poli (tereftalato de
10 butileno) con un tamaño de partícula preferentemente de 0,001 a 10 mm., especialmente hasta los 5 mm. Si la masa de poli (tereftalato de butileno) está en forma de polvo, la condensación en fase sólida se realiza con preferencia en un lecho fluidizado.

15 La velocidad de condensación en fase sólida se eleva notablemente mediante un precondensado enfriado con una viscosidad intrínseca de 0,60 a 1,30 dl/g con respecto a una solución tipo al 1% de fenol y tetracloroetano en partes iguales a 30°C.

20 En particular, en el presente método se procede de tal forma que una masa fundida de poli (tereftalato de butileno) con una viscosidad intrínseca de 0,6 a 1,3 dl/g. obtenida mediante una policondensación de la masa fundida, según la patente estadounidense n° 2.727.881, es extruída
25 en forma de cinta o de filamentos que salen del recipiente de la policondensación de masa fundida, enfriándola con un líquido tal como agua y triturándola mediante un granulador sumergido en agua. El agua adherida a la superficie del granulado se elimina en general mediante una centrifugadora o

por aire para hacer más fácil el transporte del granulado. Entonces, el granulado contiene todavía hasta un 0,5% y preferentemente un 0,1% en peso de humedad, no siendo necesario secarlo más para la consiguiente condensación en fase sólida, y se le puede almacenar en contacto con el
5 aire.

Para la condensación en fase sólida se introduce el granulado sin haber sido sometido a secado y cristalización, en un secador oscilante que ya está calentado a la
10 temperatura de reacción, por ejemplo a 200-220°C. Después de cerrar el secador oscilante se efectúa un vacío de menos de 1 Torr y se calienta el granulado a la temperatura de reacción mezclándolo y en su caso disponiéndolo en una atmósfera de nitrógeno, y dejándolo en el secador oscilante
15 hasta que se consigue el grado de policondensación deseado lo que se puede determinar mediante el análisis de las muestras tomadas mientras dura la reacción.

Según el presente procedimiento se puede, obtener en pocas horas, y según la viscosidad de partida del pre-
20 condensado, unos valores de la viscosidad intrínseca de 1,2 a 2,0 dl/g.

El procedimiento de la presente patente, también se puede llevar a cabo ventajosamente en forma continua, no siendo necesario, contrariamente al procedimiento utilizado hasta ahora, mantener la primera parte de los aparatos
25 a una temperatura más baja que la necesaria para realizar la condensación en fase sólida, para el secado y la cristalización. El procedimiento de la presente patente, se puede efectuar en un horno rotativo tubular mantenido a la

temperatura de reacción, en un transportador sin fin, en un secador de plato o en secador a vibraciones.

EJEMPLO 1:

Se introducen 3.000 g de tereftalato de dimetilo 2.800 g de 1,4-butanodiol y 1,78 g de tetraisopropilato de titanio en un reactor de 10 l. provisto de un agitador, una entrada para el nitrógeno y de una columna de separación. En 4,5 horas, agitando e introduciendo nitrógeno, se destila el 98,5% de la cantidad teórica de metanol, ascendiendo la temperatura de la mezcla de reacción a 200°C. Luego se hace pasar la mezcla a un segundo reactor, durante 1,5 horas y aplicando un vacío de 0,5 Torr y elevando, al mismo tiempo, la temperatura de reacción a 255°C. Después de 2 horas más se da por terminada la reacción, se extruye la masa fundida a través de las boquillas hasta formar filamentos, enfriando los mismos en agua a 18°C, y triturándola hasta formar un granulado incoloro cilíndrico de 2 x 3 mm con una viscosidad intrínseca de 0,74 dl/g.

Se introducen 300 g de este granulado, que tiene una temperatura de fusión de 225°C y un contenido de humedad de 0,1% en peso, en un matraz "Rotavapor" de 1 litro, sumergido en un baño de aceite calentado a 220°C, aplicando un vacío de 0,3 Torr cambiándose continuamente la posición de dicho granulado girando el matraz. Al final de 8 horas la viscosidad intrínseca se ha elevado a 1,58 dl/g. En ninguna etapa de la condensación en fase sólida el granulado queda aglomerado o adherido a la pared interior del matraz.

EJEMPLO 2: (Ejemplo comparativo)

Se condensan en fase sólida, de la manera hasta

ahora usual, 300 g del precondensado preparado según el Ejemplo 1, secándolo primero mediante el "Rotavapor" durante 2 horas a 150°C y cristalizándolo, efectuando a continuación la condensación en fase sólida durante 6 horas más, de manera que el tiempo de permanencia en el "Rotavapor" es de 8 horas tal como en el Ejemplo 1. El producto final tiene una viscosidad intrínseca de 1,33 dl/g.

EJEMPLO 3:

Se llena un matraz "Rotavapor" de 300 g con un precondensado, obtenido en forma similar al del Ejemplo 1, con una viscosidad intrínseca de 1,04 y un contenido de humedad de un 0,5% estando dicho matraz sumergido en un baño de aceite frío. Luego se aplica un vacío de 0,2 torr y se calienta dicho baño de aceite durante 30 minutos a 220°C. Al final de 15 horas más de reacción el granulado tiene una viscosidad intrínseca de 1,82 dl/g. En ninguna fase de la reacción el granulado presenta indicios de que se aglomere.

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente Patente de Introducción:

1.- Procedimiento para la condensación en fase sólida de poli (tereftalato de butileno) con un contenido de ácido tereftálico de al menos un 95% en moles y un contenido de 1,4 butandiol de al menos un 95% en moles a una temperatura de 5 a 60°C por debajo de la temperatura de fusión del precondensado, caracterizado por triturar una masa fundida enfriada de un precondensado de poli (teref-

talato de butileno) y calentar las partículas de dicha masa obtenidas por la trituración, sin secado y precristalización a una temperatura de 5 a 60°C y especialmente de 5 a 30° C por debajo de la temperatura de fusión del precondensado.

2.- Procedimiento, según la reivindicación, 1 caracterizado por enfriar con agua la masa fundida, triturada hasta obtener un granulado y calentar el mismo con un contenido de agua de un 0,5% en peso, y preferentemente hasta un 0,1% en peso a una temperatura de 5 a 60° C por debajo de la temperatura de fusión del granulado.

3.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por introducir el precondensado enfriado y triturado, directamente en un recipiente de reacción que es mantenido a una temperatura de 5 a 60°C por debajo de la temperatura de fusión del precondensado.

4.- Procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizado por triturar el precondensado enfriando hasta convertirlo en polvo, y realizar la condensación en fase sólida en un lecho fluidizado.

5.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el precondensado enfriado presenta una viscosidad intrínseca de 0,60 a 1,30 dl/g, con respecto a una solución al 1% de fenol y tetracloroetano en partes iguales a 30° C.

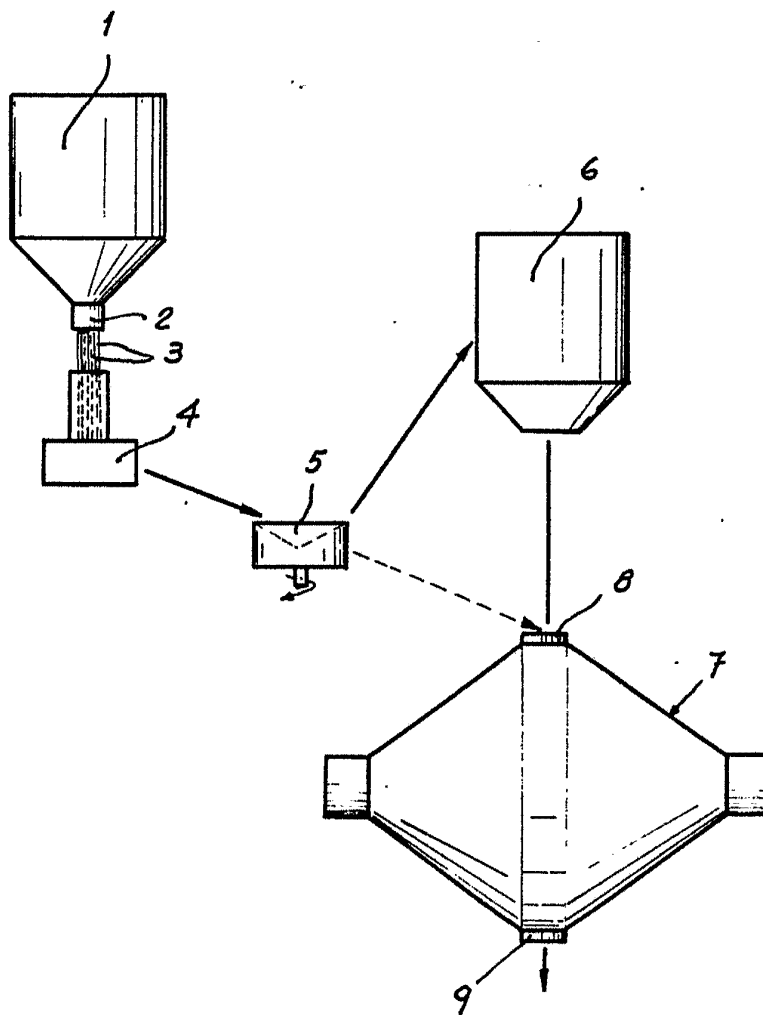
6.- Procedimiento para la condensación en fase sólida de tereftalato de polibutileno.

Esta memoria consta de once paginas escritas
por una sola cara.

BARCELONA, 6 de agosto de 1.976

P.A.





FOR AUTORIZACION