

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

PATENTE DE INTRODUCCION

451775

(19) ES	(11) NUMERO 21	(10) A3
(22) FECHA DE PRESENTACION	14 septiembre	

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL  C08G
--------------------------	--

(54) TITULO DE LA INVENCIÓN  "Procedimiento para la esterificación directa del ácido tereftálico".
(59) PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION  patente francesa nº 74.16525 de 10 de mayo de 1.974

(71) SOLICITANTE (S)  D. JUAN ESCODA FONTANALS
DOMICILIO DEL SOLICITANTE  Rosellón, 52 - 4ª-2ª
(72) INVENTOR (ES)
(73) TITULAR (ES)
(74) REPRESENTANTE  D. Joaquin Bolibar Pera

**POOR  
QUALITY**

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 esterificación directa del ácido tereftálico puro, para la producción discontinua de politereftalato de etileno.

Ya se han mencionado un gran número de procedimientos de esterificación directa del ácido tereftálico con el monoetilenglicol al objeto de obtener politereftalato de etileno para emplear en la industria textil, pero utilizando proporciones molares elevadas. Según el procedimiento de la presente patente, se utilizan bajas proporciones molares (la relación molar etilenglicol/ácido tereftálico es igual a 1.0 a 1.4), la reacción de esterificación se efectúa con reducción de la presión y se utiliza, como inhibidor de la formación de dietilenglicol (DEG), compuestos derivados de aminas, tales como el aminotrietanolato de titanio.

Según el procedimiento de esta patente, el tereftalato de polietilenglicol (polímero poliéster de alta calidad para la fabricación de hilos y fibras textiles), se prepara en dos fases.

En una primera fase, se utiliza un reactor de gran capacidad de agitación y un gran poder de caldeo.

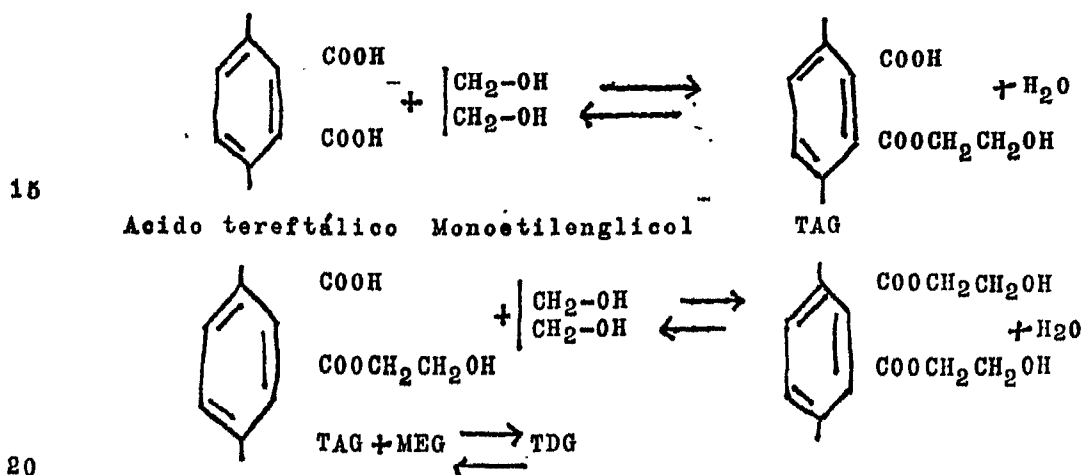
En una segunda fase, se utiliza el mismo autoclave empleado para la producción de polímero poliéster, a partir de dimetiltereftalato (DMT).

El procedimiento puede pues adaptarse a una

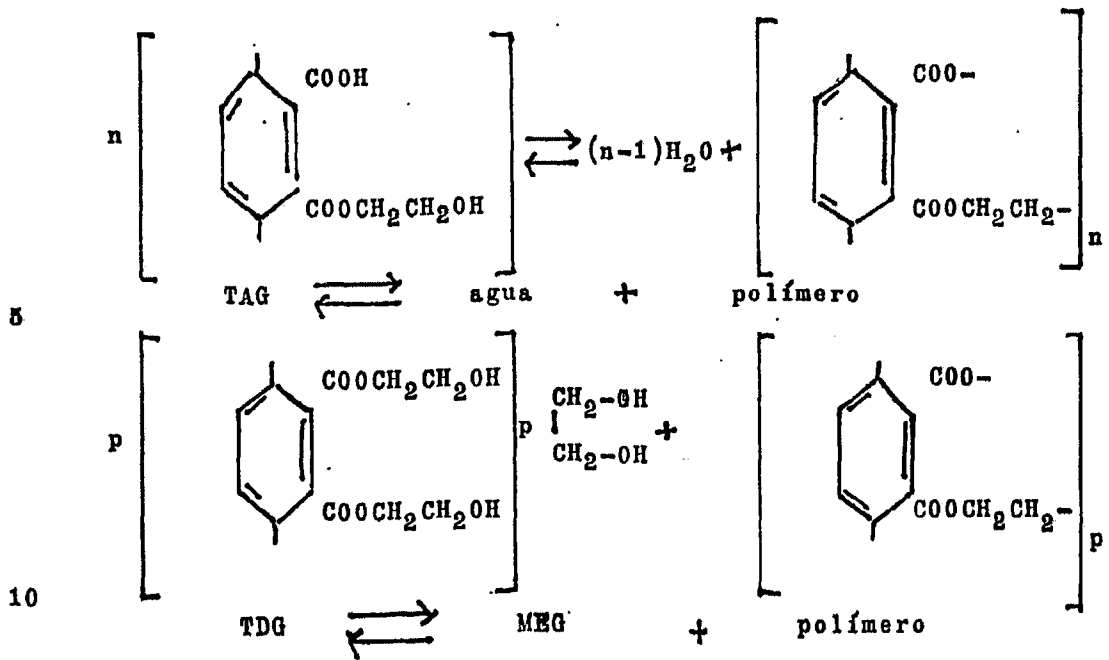
instalación de polimerización discontinua a partir de dimetil-tereftalato (DMT) con modificaciones que en sí pueden considerarse como poco importantes.

5 Según el procedimiento de la presente patente, se obtiene en la primera fase el tereftalato ácido de glicol (TAG) o mono (beta-hidroxietil) tereftalato y el tereftalato de diglicol (TDG) o bis (beta-hidroxietil) tereftalato haciendo reaccionar el ácido tereftálico puro con el monoetilenglicol.

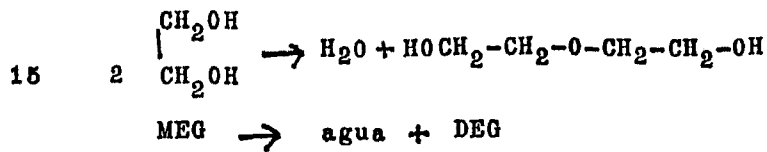
10 Los dos tereftalatos se obtienen simultáneamente, según las reacciones químicas siguientes:



En la segunda fase, el polímero se forma mediante la poli-condensación del tereftalato ácido de glicol (TAG) y del tereftalato de diglicol, sobre todo de este último.



Se evita la formación de dietilenglicol por consecuencia de la deshidratación de dos moléculas de glicol.



20 utilizando bajas proporciones molares (glicol/ácido tereftálico), es decir de 1,0/1,0 a 1,4/1,0 y utilizando aditivos de inhibición en vistas a evitar la formación de esta impureza. Los aditivos escogidos son los derivados de la trietanolamina, por ejemplo, el aminotrietanolato de titanio.

Según el procedimiento de la presente patente la esterificación se realiza de la manera siguiente:

25 Se introduce el glicol en un reactor de acero inoxidable de gran capacidad de agitación y de gran poder de calentamiento; se añade el ácido tereftálico puro de granulometría conocida, en proporciones molares glicol/ácido tereftálico de 1,0/1,0 a 1,4/1,0. En esta reacción, se

utiliza como catalizador el trióxido de antimonio en cantidades de 100 a 400 ppm de Sb, en relación con el peso del polímero formado.

5 Al objeto de evitar la formación de dietilenglicol, se utiliza como inhibidor el aminotriétanolato de titanio en cantidades de 5 a 20 ppm de Ti, en relación con el peso del producto obtenido.

10 Aún se puede añadir un protector contra la degradación térmica, es decir, un compuesto fosforado orgánico tal como el IRGANOX PE 1222, en cantidades de 400 a 800 ppm de este producto respecto al peso del polímero formado.

15 La masa se calienta lo más rápidamente posible hasta 235-240°C; a esta temperatura empieza la destilación del agua, bajo una presión de 5,0 a 6,0 kg/cm<sup>2</sup> abs. en atmósfera de nitrógeno.

El agua formada se retira mediante una columna de destilación clásica, con anillos Raschig, trabajando a reflujo.

20 La extracción del agua se produce reduciendo la presión hasta 1,0 kg/cm<sup>2</sup> abs. con aportación de calor continua en vistas a elevar la temperatura de la pasta de 235-240°C a 255-260°C. La reducción de la presión se lleva a cabo en 2 o 3 horas, según las condiciones de calentamiento y de reflujo de la destilación,

25 El procedimiento incluye seguidamente una fase bajo presión atmosférica de 10 a 20 minutos, a fin de garantizar la eliminación total del agua, y la adición de mateante, el óxido de titanio en suspensión glicólica.

La policondensación con eliminación del exceso de glicol se realiza en otro reactor. La operación efectuada con reducción de la presión, tiene por fin facilitar la eliminación del agua y limitar la elevación de la temperatura en vistas a reducir al máximo la formación de dietilenglicol (DEG).

La mezcla de tereftalato ácido de glicol (TAG), tereftalato de diglicol (TDG) y de polímeros de bajo peso molecular, se policondensa en un segundo reactor a temperaturas del orden de 285 a 290°C, bajo vacío de 0,3 a 0,5 mmHg.

La polimerización tiene una duración de 2h 45 min. a 3h 30 min. bajo un vacío progresivo de hasta 0,5 mmHg. El producto obtenido posee una viscosidad intrínseca de 0,63 a 0,67, un punto de reblandecimiento de 260 a 262°C, con un contenido de dietilenglicol de 1,0 a 2,0 %.

Los ejemplos siguientes ilustran el procedimiento de esta patente sin que deban considerarse como limitación del alcance de la misma.

EJEMPLO 1

En un reactor de acero inoxidable con gran capacidad de calentamiento y de agitación, y provisto de una columna de destilación y de varios dispositivos de condensación y de reflujo, se introdujeron 1107 kg. de ácido tereftálico puro (166 partes) y 496 kg. de monoetilenglicol (74,7 partes), lo que correspondía a una relación molar glicol/ácido tereftálico de 1,2/1,0.

Se añadió el catalizador (trióxido de antimonio) en la cantidad de 460 gr. es decir, 300 ppm de Sb en relación

con el peso del polímero formado.

Se añadió el inhibidor de formación de dietilenglicol (DEG), es decir el aminotrietanolato de titanio en suspensión glicólica, en la cantidad de 53 g. del producto, lo que correspondía a 8,5 ppm de Ti, respecto al polímero.

Finalmente, se añadieron 500 g. del agente de protección contra la degradación térmica, es decir el IRGANOX-PE-1222, que es un compuesto orgánico fosforado.

Seguidamente se estableció en el reactor una presión relativa de hasta  $4 \text{ kg/cm}^2$  con nitrógeno. Se calentó la masa hasta empezar la reacción ( $235^\circ\text{C}$ ), y por la columna de destilación se retiró por reflujo el agua formada. Reduciendo la presión, de  $4 \text{ kg/cm}^2$  a  $0 \text{ kg/cm}^2$  se destilaron en 2h 35 min. unos 235 litros de agua que contenía un 1,0 % de glicol.

La esterificación terminó cuando la temperatura de la masa era de  $260^\circ\text{C}$ . Como agente mateante se añadió dióxido de titanio en suspensión glicólica, en una proporción de 0,5 % sobre el peso de  $\text{TiO}_2$  con respecto al peso del polímero.

Luego se hizo pasar la masa a un autoclave de policondensación durante 10 minutos a la presión atmosférica. La operación en el reactor tuvo una duración total de 3h 50 min.

En este autoclave, se eliminó el exceso de glicol y se inició la policondensación elevando la temperatura de la masa hasta  $289^\circ\text{C}$  bajo vacío progresivo a partir de la presión atmosférica hasta 0,3 mmHg en el reactor.

La polimerización terminó al obtener un polímero

con una viscosidad intrínseca de 0,65, y un punto de reblandecimiento de 261°C.

Seguidamente se extruyó el polímero bajo atmósfera de nitrógeno, se secó, se granuló y se llevó a la hilatura.

El contenido de etilenglicol del polímero era de 1,0 a 2,0 %

#### EJEMPLO 2

Se introdujeron en un reactor 21,5 kg. de ácido tereftálico con 9,6 kg. de monoetilenglicol. Se añadió trióxido de antimonio (200 ppm de Sb respecto al polímero obtenido), aminotrietanolato de titanio (5 ppm de Ti respecto al polímero obtenido) y ácido fenilfosfónico (30 ppm de P respecto al polímero obtenido.).

La mezcla se calentó bajo una presión de 6 kg/cm<sup>2</sup> abs. y la reacción tuvo lugar en tres fases:

a) esterificación bajo reducción lenta de la presión hasta que la proporción de polimerización se elevó a 70 %. Temperatura inicial: 240°C; temperatura final: 251°C. La presión descendió de 6,0 kg/cm<sup>2</sup> abs a 3,5 kg/cm<sup>2</sup> abs. en 1h 45 min. y la cantidad de agua destilada fue de 3,24 kg.

b) Reducción rápida de la presión. Se redujo rápidamente la presión hasta 1,0 kg/cm<sup>2</sup> abs. en 15 minutos destilando aún 0,800 kg. de agua.

c) Fase a la presión atmosférica. Esta fase empezó con la temperatura de la masa a 252°C y terminó a 257°C con una destilación de 0,500 kg. de agua en 25 minutos.

La reacción tuvo una duración total de 2h. 25 min. sin contar el tiempo necesario para cargar, para calentar hasta el principio de la destilación y para descargar.

Los contenidos de dietilenglicol (DEG) fueron de 1,3 a 1,6 %.

5 El contenido en glicol arrastrado por el agua de destilación fue de 0,3 a 0,5 % durante la fase de reducción de la presión.

Se eliminó un 87 % del agua teórica durante la fase de reducción de la presión y un 9 % durante la fase a la presión atmosférica. El 4 % restante de agua se retiró en la policondensación. Esta se realizó a 287°C bajo vacío de 0,3 mmHg, la viscosidad intrínseca del polímero obtenido era de 0,67 y el punto de reblandecimiento de 261°C.

10

N O T A  
-----

15 1.- Procedimiento para la esterificación directa del ácido tereftálico puro para la producción discontinua de politereftalato de etileno, caracterizado en que en una primera fase se hace reaccionar el ácido tereftálico con el monoetilenglicol para obtener tereftalato ácido de glicol y tereftalato de diglicol, efectuando la polimerización

20 en una segunda fase mediante policondensación del tereftalato ácido de glicol y del tereftalato de diglicol, empleando el monoetilenglicol y el ácido tereftálico en relaciones molares bajas, comprendidas entre 1,0/1,0 y 1,4/1,0 y llevando a cabo la reacción a una temperatura comprendida entre

25 230°C y 270°C.

2.- Procedimiento para la esterificación directa del ácido tereftálico puro para la producción discontinua de politereftalato de etileno según la reivindicación 1,

caracterizado en que la presión se reduce de 6 kg/cm<sup>2</sup> abs, a 1 kg/cm<sup>2</sup> abs. para retirar el agua formada en la reacción.

5 3.- Procedimiento para la esterificación directa del ácido tereftálico puro para la producción discontinua de politereftalato de etileno según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por evitar la formación de dietilenglicol utilizando como agente inhibidor de la misma un derivado de la trietanolamina.

10 4.- Procedimiento para la esterificación directa del ácido tereftálico puro para la producción discontinua de politereftalato de etileno según la reivindicación 3, caracterizado por emplear como agente inhibidor de la formación del dietilenglicol, el aminotrietanolato de titanio.

15 5.- Procedimiento para la esterificación directa del ácido tereftálico.

Esta memoria consta de nueve páginas escritas por una sola cara.

BARCELONA,  
P.A.

14 SET. 1976

