

RL



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 878.184

Classif. Internat.: C08G

Mis en lecture le: 11-02-1980

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention ;

Vu le procès-verbal dressé le 10 août 1979 à 14 h. 00
au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. — *Il est délivré à* MM. : Jury E. NOSOVSKY, Mikhail V. VISHNYAKOV, Rema S. BARSHEIN, Vladimir S. SCHERBAKOV, Vladimir K. SVERDLIK et Stanislav F. MARTYNOV,

resp. : Volzhsky bulvar, 43, kv. 44, Moscou,
 Shelepikhinskaya naberezhnaya, 8, korpus 2, kv. 85
 Moscou,
 2 ulitsa Bebelya, 26, kv. 139, Moscou,
 Lesnaya ulitsa, 8, kv. 58, Reutov Moskovskoi Oblasti,
 Verkhnekraeoselskaya ulitsa, 34, kv. 55, Moscou,
 Svobodny prospekt, 34a, kv. 24, Moscou (Union des
 Républiques Socialistes Soviétiques)

repr. par l'Office Parette (Fred. Maes) à Bruxelles,

Un brevet d'invention pour : Procédé de préparation de polyesters de glycols et d'acides dicarboxyliques,

Article 2. — *Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.*

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 11 février 1980

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

L. SALPÊTEUR
 Directeur

07104

Br/4142.
P. 78027-X-65.

MEMOIRE DESCRIPTIF

à l'appui d'une demande de
B R E V E T D ' I N V E N T I O N
pour

"Procédé de préparation de polyesters de glycols et d'acides dicarboxyliques"

par

- ✓1) Jury Efimovich NOSOVSKY,
Volzhsky bulvar, 43, kv. 44,
MOSCOU (U.R.S.S.),
- ✓2) Mikhail Vladimirovich VISHNYAKOV,
Shelepikhinskaya naberezhnaya, 8, korpus 2, kv. 85,
MOSCOU (U.R.S.S.),
- ✓3) Rema Samuilovich BARSHTAIN,
2 ulitsa Bebelya, 26, kv. 139,
MOSCOU (U.R.S.S.),
- ✗4) Vladimir Sergeevich SCHERBAKOV,
Lesnaya ulitsa, 8, kv. 58,
REUTOV MOSKOVSKOI OBLASTI (U.R.S.S.),
- ✓5) Vladimir Lvovich SVERDLIK,
Verkhnekrasnoselskaya ulitsa, 34, kv. 55,
MOSCOU (U.R.S.S.),
- 6) Stanislav Filippovich MARTYNOV,
Svobodny prospekt, 34a, kv. 24,
MOSCOU (U.R.S.S.).

g

La présente invention concerne un procédé de
 préparation de polyesters de glycols et d'acides dicarbo-
 xyliques d'une masse moléculaire de 600 à 8000, par
 transestérification d'esters dialcoyliques d'acides dicar-
 5 boxyliques par des glycols. On utilise essentiellement les
 produits de la réaction à titre de plastifiants pour des
 polymères variés, essentiellement pour le chlorure de
 polyvinyle, la nitrocellulose, le caoutchouc. Ils sont
 employés également dans les caoutchoucs mastiqués destinés
 10 à la fabrication des câbles, dans la production du linoléum,
 des tuyauteries résistantes aux essences et aux huiles des
 tracteurs et des automobiles, des joints pour les réfrigéra-
 teurs, etc.

On connaît déjà des procédés de préparation de
 15 polyesters de glycols et d'acides dicarboxyliques (cf. le
 certificat d'auteur de l'URSS N° 311 930, classe C08g 63/16 ;
 B.V. Petukhov. "Les fibres polyesters". Moscou. Ed. Goskhi-
 mizdat, 1960, pp. 19-22, 41-44 ; en russe). Suivant ces
 procédés connus, on place dans un réacteur les réactifs :
 20 un ester dialcoylique d'acide dicarboxylique et un glycol,
 pris dans des proportions stoechiométriques, ou le glycol
 étant en excès. Si l'on conduit le procédé en présence d'un
 catalyseur de transestérification on place en outre dans le
 réacteur un catalyseur tel que l'acétate de zinc et du
 25 charbon actif. Suivant les propriétés individuelles des
 produits et du catalyseur on porte le mélange réactionnel
 à une température de 100 à 300°C, et on maintient dans le
 réacteur une pression de 1 atm. abs. jusqu'à une pression
 résiduelle de 5 mm de Hg. La transestérification est un
 30 processus réversible, aussi pour obtenir un déplacement
 d'équilibre à droite on chasse du réacteur en continu par
 distillation le sous-produit de la réaction qu'est un
 mono-alcool aliphatique. En même temps que ledit alcool
 on chasse par distillation le glycol. Pour cette raison
 35 on sépare le produit chassé par distillation en alcool et
 en glycol ; on évacue l'alcool du cycle et on réintroduit
 le glycol dans le cycle. On réalise ladite séparation dans
 une colonne de rectification garnie d'un corps de remplissage

8

et installée sur le couvercle du réacteur. La partie de la
colonne garnie de corps de remplissage contient des anneaux
de Raschig ; à la partie supérieure de la colonne est
disposé un réfrigérant de condensation. Les vapeurs du
5 mono-alcool aliphatique et du glycol sont admises au départ
du réacteur à la partie inférieure de la colonne. Les
vapeurs de l'alcool remontent et sont condensées dans le
réfrigérant de condensation. Au départ du réfrigérant de
condensation une partie de l'alcool condensé est dirigée
10 sous forme de reflux dans la colonne, alors que l'alcool
restant est évacué du circuit. On évacue en continu le
glycol de la partie inférieure de la colonne et on le
recycle. On contrôle l'efficacité de la séparation dans
la colonne d'après la température des vapeurs à la sortie
15 de la colonne et on la règle en modifiant le taux de reflux.
C'est ainsi que dans le cas où l'on obtient par l'un des
procédés connus du polyéthylène téréphtalate, le sous-produit
de la réaction est l'alcool méthylique ; par ailleurs on
maintient la température dans la partie haute de la colonne
de rectification à corps de remplissage dans les limites
20 de 65 à 70°C.

Ces procédés connus de préparation des polyesters
présentent des inconvénients sérieux :

1. La composition et la quantité des vapeurs chassées
25 par distillation au cours de la transestérification varient
sensiblement au fur et à mesure que le processus avance.
Au début du processus les vapeurs contiennent jusqu'à 90%
de glycol, et à la fin, jusqu'à 98% de mono-alcool aliphatique.
Le procédé de séparation n'est efficace que dans une gamme
30 étroite de variations de la composition et de la quantité
du mélange séparé. Pour cette raison, comme on l'a indiqué
ci-après dans l'exemple 1, le procédé en question ne garantit
pas la séparation complète pendant toute durée du procédé.

2. Le mono-alcool aliphatique chassé par distillation
35 (après la colonne de rectification garnie de corps de
remplissage) contient 4 à 6% de glycol. La perte de glycol
entraîne une augmentation des normes de consommation en
matières premières et une altération de la composition de la

8

masse réactionnelle. Cette dernière circonstance entrave fréquemment l'obtention d'un produit de qualité.

3. Le glycol recyclé dans la zone de la réaction contient 15 à 20% de mono-alcool aliphatique. La pénétration de l'alcool dans la zone de réaction entraîne une inhibition du processus de transestérification et un accroissement de sa durée.

4. L'accroissement de la durée du processus conduit à une détérioration de la coloration du produit final (jusqu'au N° 30 suivant l'échelle au fer - cuivre - cobalt) et à un accroissement de l'indice d'acide jusqu'à 10 mg de KOH par gramme.

5. L'altération de la composition de la masse réactionnelle, provoquée par les pertes de glycol avec le mono-alcool aliphatique chassé par distillation, conduit à un produit final d'une masse moléculaire de 1,5 à 3 fois inférieure à la masse moléculaire nominale et, de ce fait, à des valeurs trop basses de viscosité et de masse volumique du produit final.

Le but de la présente invention est d'éliminer les inconvénients précités.

On s'est donc proposé de résoudre le problème suivant : dans un procédé de préparation de polyesters de glycols et d'acides dicarboxyliques, fondé sur la transestérification d'esters dialcoyliques d'acides dicarboxyliques par des glycols, modifier de telle façon les conditions de séparation du glycol et du mono-alcool aliphatique qui se dégage au cours de la réaction, que la durée du processus de transestérification soit réduite, que les normes de consommation de matières premières soient abaissées et que la qualité des produits visés soit améliorée.

La solution à ce problème consiste en un procédé de préparation de polyesters de glycols et d'acides dicarboxyliques par transestérification d'esters dialcoyliques d'acides dicarboxyliques avec des glycols à une température de 100 à 300°C et sous une pression absolue de 1 atm. jusqu'à une pression résiduelle de 5 mm de Hg, en présence d'un catalyseur de transestérification, avec séparation

par distillation continue du mélange de glycol et de mono-
alcool aliphatique dégagé au cours de la réaction, séparation
par rectification desdites substances, soutirage du mono-
alcool aliphatique hors du processus et recyclage du glycol
5 dans le processus, ledit procédé étant caractérisé suivant
l'invention, en ce qu'on effectue la séparation par recti-
fication du mélange de glycol et de mono-alcool aliphatique
en deux stades, en obtenant au cours du premier stade le
mono-alcool aliphatique et un mélange de glycol et de mono-
10 alcool aliphatique à teneur du mélange en glycol de 60 à
95%, de préférence de 80 à 90%, en séparant ledit mélange,
au cours du deuxième stade, en glycol et en un mélange de
mono-alcool aliphatique et de glycol à teneur du mélange
en glycol de 2 à 40%, de préférence 5 à 10%, et en recyclant
15 ledit mélange au premier stade de la séparation.

Il a été établi que dans une telle séparation du
mono-alcool aliphatique et du glycol on arrive, au cours
de tout le processus de transestérification, à soutirer du
système un alcool pratiquement pur et à abaisser la teneur
20 en alcool du glycol recyclé dans le processus jusqu'à 3 à 5%.

Il a été établi, d'autre part, que le procédé, faisant
l'objet de l'invention peut être amélioré davantage si l'on
exécute le deuxième stade de la séparation en portant le
glycol à sa température d'ébullition ou à une température
25 inférieure au maximum de 20°C à son point d'ébullition.
Dans ce cas, la teneur du glycol en alcool diminue jusqu'à
0 à 0,5%, ce qui permet de réduire encore la durée de la
réaction.

Ainsi, le procédé proposé de préparation de polyesters
30 de glycols et d'acides dicarboxyliques offre les avantages
suivants :

1. Il assure la séparation complète du mono-alcool
aliphatique et du glycol au cours de tout le processus
(exemple 1).

35 2. L'alcool chassé par distillation est pratiquement
exempt de glycol, ce qui permet de réduire de 6 à 12% les
pertes en glycol et par conséquent les normes de consommation
de matières premières. Dans les conditions des procédés

connus, les pertes en glycol avec l'alcool chassé par distillation atteignent 25%.

5 3. Il est possible de réduire dans une proportion de 5 à 0% la teneur en alcool du glycol recyclé. Par ailleurs la concentration en alcool de la masse réactionnelle est abaissée et la durée de la réaction est réduite de 1,2 à 2 fois (exemple 1).

10 4. La diminution de la durée de la réaction de 1,2 à 2 fois et l'absence de pertes de glycol permettent d'améliorer la coloration des produits finals jusqu'au N° 2 suivant l'échelle au fer-cuivre-cobalt et d'obtenir des produits finals de masse moléculaire voulue (de 600 à 8000) et d'un indice d'acide ne dépassant pas 3 mg de KOH par gramme.

15 L'installation dans laquelle il est possible de réaliser l'invention se compose d'un réacteur à marche discontinue ou continue et d'un ensemble de séparation du mélange constitué de glycol et de mono-alcool aliphatique. Dans le cas du procédé discontinu de transestérification, la composition et la quantité du mélange glycol-alcool sont
20 modifiées au cours de la synthèse, alors que dans le procédé continu elles sont maintenues constantes.

On peut utiliser à titre de réacteur pour l'exécution de la transestérification un appareil d'estérification quelconque, notamment un appareil à bouilleur, un appareil
25 à sections ou une cascade de réacteurs. L'ensemble de séparation peut être réalisé notamment sous forme de deux colonnes de rectification réunies en série. Le régime de reflux de la première colonne (premier stade de séparation) est choisi de manière que l'alcool pur sorte par sa partie
30 supérieure et que du bouilleur de la colonne soit soutiré un mélange de glycol et d'alcool à teneur du mélange en glycol de 60 à 95%, de préférence 80 à 90%.

On évacue du cycle l'alcool pur chassé de la première colonne de rectification, tandis qu'on admet le mélange
35 glycol-alcool à teneur en glycol de 60 à 95% dans une seconde colonne de rectification (second stade de séparation). Le régime de marche de la seconde colonne est choisi de manière à soutirer de son bouilleur du glycol pur, et que

8

de sa partie supérieure soit chassé un mélange de vapeurs d'alcool et de glycol à teneur du mélange en glycol de 2 à 40%, de préférence de 5 à 10%. On recycle le glycol pur dans le processus de transestérification, alors qu'on admet
 5 le mélange alcool-glycol à teneur en glycol de 2 à 40% dans la première colonne de rectification.

Comme il a été indiqué dans ce qui précède, il est avantageux d'effectuer la séparation dans la seconde colonne de rectification en portant le glycol dans le bouilleur de
 10 la colonne jusqu'à son point d'ébullition ou bien à une température inférieure au maximum de 20°C au point d'ébullition du glycol. Cela permet d'abaisser dans une proportion de 0,5 à 0% la teneur en alcool du glycol retournant à la transestérification et de réduire de ce fait la durée de la
 15 synthèse.

On peut également réaliser le processus de séparation dans une seule colonne de rectification avec introduction du mélange de vapeurs de glycol et de mono-alcool aliphatique en un point intermédiaire de la colonne. La position dudit
 20 point d'introduction dépend de la nature de l'alcool et du glycol ainsi que du régime de marche de la colonne. On choisit le point d'introduction des vapeurs expérimentalement, de façon qu'il partage la colonne de rectification en deux zones, dont une zone supérieure fonctionnant au régime du
 25 premier stade de séparation, et une zone inférieure fonctionnant au régime du second stade de séparation. Au premier stade de séparation (zone supérieure de la colonne), on sépare le mélange initial de vapeurs en alcool, que l'on évacue par le haut de la colonne, et en un mélange de glycol
 30 et d'alcool à teneur en glycol de 60 à 95%, de préférence 80 à 90%. Ledit mélange, qui est une phase liquide, arrive en continu au second stade de séparation (zone inférieure de la colonne) en s'écoulant vers le bas le long de la colonne. Au cours du second stade ledit mélange est séparé
 35 en glycol et en un mélange d'alcool et de glycol, avec une teneur du mélange en glycol de 2 à 40%, de préférence de 5 à 10%. On soutire en continu le glycol du bouilleur de la colonne et on le retourne à la transestérification. Le

8

mélange d'alcool et de glycol à teneur du mélange en glycol de 2 à 40%, qui est une phase vapeur, arrive en continu au premier stade de séparation (zone supérieure de la colonne). Il a été établi expérimentalement que le point d'introduction du mélange de vapeurs alcool-glycol partage la colonne en une zone supérieure et une zone inférieure dans un rapport de 2/1 à 5/1.

Pour la séparation d'un mélange glycol-alcool dans une colonne de rectification unique, il est également avantageux de porter le glycol dans le bouilleur de la colonne jusqu'à son point d'ébullition ou jusqu'à une température inférieure au point d'ébullition du glycol au maximum de 20°C.

Parmi les colonnes de rectification, il est particulièrement avantageux d'utiliser des colonnes garnies de corps de remplissage ou des colonnes à plateaux munies de moyens de réchauffage.

Dans le procédé faisant l'objet de l'invention, on peut utiliser comme esters dialcoyliques d'acides dicarboxyliques de départ divers esters d'acides des séries aliphatiques ou aromatiques, notamment les acides adipique, sébacique, phtalique et des mono-alcools aliphatiques tels que les alcools méthylique, butylique. Parmi les glycols on peut utiliser notamment l'éthylène-glycol, le diéthylène-glycol, le propylène-glycol-1,2. A titre de catalyseurs on peut mettre en oeuvre des catalyseurs de transestérification quelconques, notamment : le tétrabutoxytitane, l'acétate de zinc, le n-dibutyldicaprylate-étain, le charbon actif, un mélange d'acétate de zinc et de charbon actif, un mélange de n-dibutyldicaprylate-étain et de charbon actif.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris à la lecture de la description, qui va suivre, de plusieurs exemples de réalisation concrets mais non limitatifs.

Exemple 1

Dans une unité à marche discontinue comprenant un appareil à bouilleur d'une capacité de 10 litres avec un agitateur, une chemise de réchauffage et de refroidissement

8

et un sous-ensemble de séparation comprenant deux colonnes de rectification, on obtient de l'adipate de polypropylène-glycol par transestérification de l'adipate de dibutyle par le propylène-glycol-1,2 en présence d'un système catalytique acétate de zinc-charbon actif.

5 On place dans un réacteur 6200 grammes d'adipate de dibutyle 1500 grammes de propylène-glycol-1,2, 21 grammes d'acétate de zinc, 42 grammes de charbon actif. On conduit les opérations à une température de 200°C et sous une pression
10 résiduelle de 200 mm de Hg. Les vapeurs d'alcool butylique et de propylène-glycol-1,2 qui s'évaporent au cours de la synthèse arrivent au premier stade de séparation qu'on réalise dans une colonne de rectification à corps de remplissage de 50 mm de diamètre et d'une hauteur de 1000 mm,
15 garnie d'anneaux de Raschig en céramique de 8x8x2 mm de dimensions et équipée d'un réfrigérant à condensation à surface d'échange de 0,5 m², d'un bouilleur de 0,5 l et d'un récepteur des matières chassées par distillation de 2 litres de capacité. On sépare le mélange desdites vapeurs
20 en alcool butylique, que l'on soutire du haut de la colonne, que l'on condense dans le réfrigérant à condensation et que l'on recueille dans le récepteur de matières chassées par distillation, et un mélange de propylène-glycol-1,2 et d'alcool butylique, que l'on transfère du bouilleur de la
25 colonne au deuxième stade de séparation. On maintient la température du haut de la colonne égale à 84°C, et celle du bouilleur, égale à 135°C. On n'a pas décelé de propylène-glycol-1,2 dans l'alcool chassé par distillation. La teneur en propylène-glycol-1,2 du mélange transféré au second
30 stade de séparation est de 80%.

Au cours du second stade de séparation, réalisé dans une colonne de rectification avec des corps de remplissage, colonne de 50 mm de diamètre et d'une hauteur de 500 mm, garnie d'anneaux de Raschig céramiques de 8x8x2 mm de
35 dimensions et équipée d'un bouilleur de 0,5 l de capacité, on sépare le mélange arrivant du premier stade en propylène-glycol-1,2 qui s'écoule du bouilleur de la colonne vers le réacteur en passant par un joint hydraulique, et en un

8

mélange d'alcool butylique et de glycol que l'on fait passer du haut de la colonne au premier stade de séparation. On maintient la température du haut de la colonne égale à 110°C, et celle du bouilleur de la colonne, égale à 145°C. La teneur en alcool butylique du propylène-glycol-1,2 recyclé dans le réacteur est de 5%, alors que la teneur en propylène-glycol-1,2 du mélange passant au premier stade de la séparation est de 20%.

On cesse le processus de transestérification dès que l'indice d'hydroxyde de la masse réactionnelle atteint 0,3%. La durée de la réaction est de 360 minutes.

A titre de comparaison on effectue une synthèse analogue d'après une technique connue. Dans ce cas on effectue la séparation du mélange de vapeurs de propylène-glycol-1,2 et d'alcool butylique dans une colonne de rectification à corps de remplissage installée sur le couvercle du réacteur. La colonne a un diamètre de 50 mm et une hauteur de 1500 mm ; elle est garnie d'anneaux de Raschig de 8x8x2 mm de dimensions et elle est munie d'un réfrigérant à condensation d'une surface d'échange de 0,5 m² et d'un récepteur de matières chassées par distillation d'une capacité de 2 litres. On admet ledit mélange de vapeurs de propylène-glycol-1,2 et d'alcool butylique au bas de la colonne. Les vapeurs d'alcool butylique montent et se condensent dans le réfrigérant à condensation. Au départ du réfrigérant à condensation on dirige une partie de l'alcool condensé sous forme de reflux dans la colonne en maintenant la température du haut de la colonne égale à 84°C, et on soutire le reste d'alcool du circuit. On soutire en continu le propylène-glycol-1,2 du bas de la colonne et on le recycle dans le processus. La durée indispensable pour atteindre un indice d'hydroxyde de 0,3% est dans ce cas de 480 minutes. La teneur en propylène-glycol-1,2 de l'alcool butylique chassé par distillation est de 6%. La teneur en alcool butylique du propylène-glycol-1,2 recyclé est égale à 20%.

Pour comparer la qualité des polyesters obtenus par le procédé connu et par le procédé conforme à l'invention, on a prélevé des échantillons de produits que l'on a soumis

à une analyse qualitative. Les résultats de l'analyse sont résumés dans le tableau.

Indice	Procédé connu	Procédé conforme à l'invention
5		
Coloration suivant l'échelle au fer-cuivre-cobalt		
	N° 10	N° 3
10	Indice d'hydroxyle, %	0,3
	Masse moléculaire	700
	Viscosité dynamique à 25°C, cPo	210
	Indice d'acide, mg de KHO par g	6,05
15		2,93

Exemple 2

20 Dans l'installation décrite dans l'exemple 1 on obtient de l'adipate de polypropylène-glycol-1,2 par transestérification de l'adipate de dibutyle avec le propylène-glycol-1,2 en présence d'un système catalytique acétate de zinc-charbon actif.

25 On place dans un réacteur 6200 grammes d'adipate de dibutyle, 1500 grammes de propylène-glycol-1,2, 21 grammes d'acétate de zinc, 42 grammes de charbon actif. On conduit les opérations à une température de 200°C et sous une pression résiduelle de 200 mm de Hg.

30 La séparation des vapeurs de propylène-glycol-1,2 et d'alcool butylique sortant du réacteur a été réalisée d'une manière analogue à celle de l'exemple 1. On n'a pas décelé de propylène-glycol-1,2 dans l'alcool butylique chassé par distillation au cours du premier stade de la séparation. La teneur en propylène-glycol-1,2 du mélange transféré au second stade de séparation est de 85%. On maintient la

35 température du haut de la première colonne de rectification égale à 84°C, et celle du bouilleur, égale à 138°C.

Au cours du second stade de séparation, on sépare le mélange venant du premier stade en propylène-glycol-1,2,

8

qui s'écoule dans le réacteur en passant par le joint hydraulique, et en un mélange d'alcool butylique et de propylène-glycol-1,2, que l'on transfère du haut de la colonne au premier stade de séparation. On effectue le

5 second stade de séparation en portant le propylène-glycol-1,2 dans le bouilleur de la colonne de rectification à son point d'ébullition (149°C/200 mm de Hg), en maintenant la température du haut de la colonne égale à 120°C. On n'a pas décelé d'alcool butylique dans le propylène-glycol-1,2.

10 La teneur en propylène-glycol-1,2 du mélange qui est transféré au premier stade de séparation est de 40%.

On cesse le processus de transestérification dès qu'on a atteint un indice hydroxyle de la masse réactionnelle de 0,3%. La durée de la réaction est de 240 minutes.

15 On obtient un polyester de caractéristiques suivantes : coloration suivant l'échelle au fer-cuivre-cobalt N°2,5 ; masse moléculaire 1500 ; viscosité à 25°C 800 cPo ; indice 2,35 milligrammes de KOH par gramme.

Exemple 3

20 Dans l'unité décrite dans l'exemple 1 on obtient du sébaçate de polyéthylène-glycol par transestérification du sébaçate de dibutyle avec le diéthylène-glycol en présence d'un système catalytique constitué de n-dibutyldicaprylate-étain et de charbon actif.

25 On place dans le réacteur 6200 grammes de sébaçate de dibutyle, 1800 grammes de diéthylène-glycol, 4,95 grammes de n-dibutyldicaprylate-étain et 135 grammes de charbon actif. On conduit les opérations à une température de 200°C et sous une pression résiduelle de 5 mm de Hg.

30 On effectue la séparation du mélange de vapeurs de diéthylène-glycol et d'alcool butylique d'une façon analogue à celle de l'exemple 1. On ne décèle pas de diéthylène-glycol dans l'alcool butylique chassé par distillation au cours du premier stade. La teneur en diéthylène-glycol du

35 mélange transféré au deuxième stade de séparation est de 60%. On maintient la température du haut de la première colonne de rectification égale à 20°C, et la température du bouilleur, égale à 78°C.

8

Au cours du second stade de séparation on sépare le mélange venant du premier stade en diéthylène-glycol et un mélange d'alcool butylique et de diéthylène-glycol. On effectue la séparation en portant le diéthylène-glycol dans le bouilleur de la colonne de rectification à une température de 100°C, c'est-à-dire de 20°C inférieure à son point d'ébullition (120°C/5 mm de Hg), par ailleurs, on maintient la température du haut de la colonne égale à 45°C. La teneur en alcool butylique du diéthylène-glycol arrivant au réacteur est de 0,5%. La teneur en diéthylène-glycol du mélange transféré au premier stade de la séparation est de 20%.

On cesse le processus de transestérification dès que l'indice d'hydroxyle de la masse réactionnelle a atteint 0,3%. La durée de la réaction est de 280 minutes.

On obtient un polyester ayant les caractéristiques suivantes : coloration suivant l'échelle au fer-cuivre-cobalt N° 2 ; masse moléculaire 2000 ; viscosité à 25°C 1500 cPo ; indice d'acide 2,55 mg de KOH par g.

Exemple 4

Dans l'unité décrite dans l'exemple 1 on obtient du phtalate de polyéthylène-glycol par transestérification du diméthylphtalate avec l'éthylène-glycol en présence de tétrabutoxytitane comme catalyseur.

On place dans le réacteur 6200 grammes de diméthylphtalate , 2300 grammes d'éthylène-glycol et 8,05 grammes de tétrabutoxytitane. On conduit les opérations à une température de 300°C et sous une pression absolue de 1 atm. On effectue la séparation du mélange de vapeurs d'éthylène-glycol et d'alcool méthylique comme dans l'exemple 1. On maintient la température du haut de la première colonne de rectification égale à 68°C, et celle du bouilleur, égale à 135°C. On maintient la température du haut de la seconde colonne de rectification égale à 120°C, celle du bouilleur, égale à 142°C.

La teneur en éthylène-glycol de l'alcool méthylique chassé par distillation au cours du premier stade de séparation est égale à 0,05%. La teneur en éthylène-glycol

8

du mélange transféré au second stade est de 95%. La teneur en alcool méthylique de l'éthylène-glycol recyclé dans le réacteur est de 3%. La teneur en éthylène-glycol du mélange transféré au premier stade de séparation est de 2%.

5 On cesse le processus de transestérification après 360 minutes. On obtient un polyester ayant les caractéristiques suivantes : coloration suivant l'échelle au fer-cuivre-cobalt N° 3 ; masse moléculaire 600 ; viscosité à 25°C 180 cPo.

Exemple 5

10 Dans l'unité décrite dans l'exemple 1 on obtient du sébaçate de polypropylène-glycol par transestérification du sébaçate de dibutyle avec le propylène-glycol-1,2 en présence d'acétate de zinc à titre de catalyseur.

15 On place dans le réacteur 6200 grammes de sébaçate de dibutyle, 1150 grammes de propylène-glycol-1,2 et 19,5 grammes d'acétate de zinc. On conduit les opérations à une température de 100°C et sous une pression résiduelle de 5 mm de Hg.

20 On effectue la séparation du mélange de vapeurs de propylène-glycol-1,2 et d'alcool butylique sortant du réacteur d'une manière analogue à celle de l'exemple 1. On ne décèle pas de propylène-glycol-1,2 dans l'alcool butylique chassé par distillation au cours du premier stade de séparation. La teneur en propylène-glycol-1,2 du mélange transféré au
25 second stade de séparation est de 75%. La température du haut de la première colonne de rectification est maintenue égale à 20°C, et celle du bouilleur, égale à 48°C.

30 Au cours du second stade de séparation on sépare le mélange arrivant du premier stade en propylène-glycol-1,2 et en un mélange d'alcool butylique et de propylène-glycol-1,2. On effectue cette séparation en portant le propylène-glycol-1,2 dans le bouilleur de la colonne de rectification à une température de 59°C, c'est-à-dire de 10°C inférieure à son point d'ébullition (69°C/5 mm de Hg). On maintient la
35 température du haut de la colonne égale à 34°C. La teneur en alcool butylique du propylène-glycol-1,2 arrivant au réacteur est de 0,5%. La teneur en propylène-glycol-1,2 du mélange transféré au premier stade de séparation est de 35%.

On cesse le processus de transestérification au bout de 400 minutes. On obtient un polyester ayant les caractéristiques suivantes : coloration suivant l'échelle au fer-cuivre-cobalt N° 2,5 ; masse moléculaire 600 ; viscosité à 25°C 150 cPo.

Exemple 6

Dans une installation à fonctionnement discontinu comprenant un bouilleur d'une capacité de 10 litres avec un agitateur, une chemise de chauffage et de refroidissement et une colonne de rectification, on obtient de l'adipate de polydiéthylène-glycol par transestérification de l'adipate de dibutyle avec le diéthylène-glycol en présence d'un système catalytique constitué de n-dibutyldicaprylate-étain et de charbon actif.

On place dans le réacteur 5800 grammes d'adipate de dibutyle, 2400 grammes de diéthylène-glycol, 5,15 grammes de n-dibutyldicaprylate-étain, 145 grammes de charbon actif. On conduit les opérations à une température de 250°C et sous une pression résiduelle de 25 mm de Hg. Les vapeurs d'alcool butylique et de diéthylène-glycol qui sont formées au cours de la synthèse sont admises à la séparation dans une colonne de rectification de 50 mm de diamètre et d'une hauteur de 1200 mm garnie d'anneaux de Raschig céramique de 8x8x2 mm de dimensions et munie d'un bouilleur d'une capacité de 0,5 litre, d'un réfrigérant à condensation d'une surface d'échange de 0,5 m², et d'un récepteur des matières chassées par distillation, d'une capacité de 2 litres. On admet le mélange desdites vapeurs en un point intermédiaire de la colonne de rectification. On choisit le point intermédiaire pour l'introduction des vapeurs par voie expérimentale de manière qu'il partage la colonne de rectification en deux zones : une zone supérieure fonctionnant en régime de premier stade de séparation et une zone inférieure travaillant en régime de second stade de séparation. Le rapport entre la zone supérieure et la zone inférieure de la colonne en hauteur est égale à 2/1. Au cours du premier stade de séparation (zone supérieure de la colonne) on sépare le mélange de vapeurs initial en alcool butylique que l'on

condense dans le réfrigérant à condensation et qu'on recueille dans le récepteur de matières chassées par distillation (on ne décèle pas de diéthylène-glycol dans l'alcool) et en un mélange d'éthylène-glycol et d'alcool butylique à teneur du

5 mélange en éthylène-glycol de 90%. On maintient la température du haut de la colonne égale à 46°C. Ledit mélange à teneur en glycol de 90%, qui est une phase liquide, arrive en continu au second stade de séparation (zone inférieure de la colonne) en s'écoulant vers le bas le long de la colonne.

10 Au cours du second stade, ledit mélange est séparé en diéthylène-glycol et en un mélange d'alcool butylique et de diéthylène-glycol à teneur du mélange en ce dernier de 10%. On conduit la séparation au second stade en portant le

15 diéthylène-glycol dans le bouilleur de la colonne à son point d'ébullition (152°C/25 mm de Hg). On soutire en continu le diéthylène-glycol du bouilleur de la colonne et on le recycle dans le processus de transestérification. La teneur en alcool butylique du diéthylène-glycol est de 0,05%. Ledit mélange d'alcool butylique et de diéthylène-glycol à

20 teneur du mélange en ce dernier de 10% est une phase vapeur et arrive en continu au premier stade de séparation (zone supérieure de la colonne).

On achève le processus de transestérification au bout de 520 minutes. On obtient un polyester ayant les caractéristiques suivantes : coloration suivant l'échelle au fer-

25 cuivre-cobalt N°3 ; masse moléculaire 3000 ; indice d'acide 3 mg de KOH par gramme ; viscosité à 25°C 30 000 cPo.

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits qui n'ont été donnés qu'à titre

30 d'exemple. En particulier, elle comprend tous les moyens constituant des équivalents techniques des moyens décrits, ainsi que leurs combinaisons, si celles-ci sont exécutées suivant son esprit et mises en oeuvre dans le cadre des revendications qui suivent.

8

070104

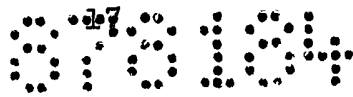
4. Polyesters de glycols et d'acides dicarboxyliques caractérisés en ce qu'ils sont obtenus par le procédé faisant l'objet de l'une des revendications 1 à 3.

Bruxelles, le 10 août 1979.

P.Pon. : 1) Jury Efimovich NOSOVSKY,
2) Mikhail Vladimirovich VISHNYAKOV,
3) Rema Samuilovich BARSHTEIN,
4) Vladimir Sergeevich SCHERBAKOV,
5) Vladimir Lvovich SVERDLIK,
6) Stanislav Filippovich MARTYNOV.

Pr. Office PARETTE (Fred. Maes).





RE V E N D I C A T I O N S

1. Procédé de préparation de polyesters de glycols et d'acides dicarboxyliques par transestérification d'esters dialcoyliques d'acides dicarboxyliques avec des glycols à une température de 100 à 300°C et sous une pression absolue de 1 atm. jusqu'à une pression résiduelle de 5 mm de Hg, en présence d'un catalyseur de transestérification, consistant à chasser en continu par distillation le mélange de glycol et de mono-alcool aliphatique se dégageant au cours de la réaction, à séparer par rectification lesdites substances, à soutirer le mono-alcool aliphatique du processus et à recycler le glycol dans le processus, caractérisé en ce qu'on effectue la séparation par rectification du mélange de glycol et de mono-alcool aliphatique en deux stades, en obtenant au premier stade un mono-alcool aliphatique et un mélange de glycol et de mono-alcool aliphatique à teneur du mélange en glycol de 60 à 95%, en séparant ledit mélange au cours du second stade en glycol et en un mélange de mono-alcool aliphatique et de glycol à teneur en glycol dudit mélange de 2 à 40%, et en recyclant ledit mélange au premier stade de la séparation.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on effectue la séparation du mélange de glycol et de mono-alcool aliphatique au cours du premier stade en obtenant un mono-alcool aliphatique et un mélange de glycol et de mono-alcool aliphatique à teneur de ce mélange en glycol de 80 à 90%, tandis qu'on effectue la séparation dudit mélange à teneur en glycol de 80 à 90% au second stade en obtenant le glycol et un mélange de mono-alcool aliphatique et de glycol à teneur de ce mélange en glycol de 5 à 10%.

3. Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on effectue le second stade de la séparation en portant le glycol à sa température d'ébullition ou à une température inférieure à son point d'ébullition au maximum de 20°C.

g