



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. Mikhail V. VISHNYAKOV, Jury E. NOSOVSKY, Rema S. BARSHTEIN, Vera G. GORBUNOVA, Vladimir V. BAJUROV, Vladimir L. SVERDLIK et Vladimir S. SCHERBAKOV
 resp. : Shelepikhinskaya naberezhnaya, 8, korpus 2, kv 85, Moscou,
 Volzhsky bulvar, 43, kv. 44, Moscou,
 2 ulitsa Bebelya, 26, kv. 139, Moscou,
 2 Pugachevskaya, 8, korpus 5, kv. 10, Moscou,
 ulitsa Fryazevskaya, 35, korpus 1, kv. 36, Moscou,
 ulitsa Verkhnekrasnoselskaya, 34, kv. 55, Moscou,
 ulitsa Lesnaya, 8, kv. 85, Reutov Moskovskoi Oblasti
 (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 1979

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :


 E. SALPÊTEUR
 Directeur

070103

Br/4143.
P. 78015-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) Mikhaïl Vladimirovich VISHNYAKOV,
Shelepikhninskaya naberezhnaya, 8, korpus 2, kv. 85,
MOSCOU (U.R.S.S.),
- ✓ 2) Jury Efimovich NOSOVSKY,
Volzhsky bulvar, 43, kv. 44,
MOSCOU (U.R.S.S.),
- ✓ 3) Rema Samuilovich BARSHEIN,
2 ulitsa Bebelya, 26, kv. 139,
MOSCOU (U.R.S.S.),
- ✓ 4) Vera Gavrilovna GORBUNOVA,
2 Pugachevskaya ulitsa, 8, korpus 5, kv. 10,
MOSCOU (U.R.S.S.),
- ✓ 5) Vladimir Vasilievich BAJUROV,
ulitsa Fryazevskaya, 35, korpus 1, kv. 36,
MOSCOU (U.R.S.S.),
- 6) Vladimir Lvovich SVERDLIK,
ulitsa Verkhnekrasnoselskaya, 34, kv. 55,
MOSCOU (U.R.S.S.),
- 7) Vladimir Sergeevich SCHERBAKOV,
ulitsa Lesnaya, 8, kv. 85,
REUTOV MOSKOVSKOI OBLASTI (U.R.S.S.).

8

La présente invention concerne un procédé de préparation de polyester de glycols et d'acides dicarboxyliques d'une masse moléculaire de 600 à 8000 par transestérification des esters dialcoyliques d'acides dicarboxyliques avec des glycols en présence d'un catalyseur de transestérification. Les produits de la réaction sont essentiellement utilisés à titre de plastifiants pour différents polymères, de préférence pour le chlorure de polyvinyle, la nitrocellulose, le caoutchouc. Ils s'emploient également dans les caoutchoucs mastiqués destinés à la fabrication des câbles, pour la fabrication du linoléum, des flexibles résistants aux essences et aux huiles pour les tracteurs et les automobiles, des joints pour réfrigérateurs, etc.

Des procédés de préparation de polyesters de glycols et d'acides dicarboxyliques sont largement décrits dans la littérature.

Suivant le certificat d'auteur de l'URSS N° 149 217, classe C081 27/06, la préparation du sébaçate de polydiéthylène-glycol est effectuée à une température de 130 à 200 °C et sous la pression atmosphérique dans un écoulement d'azote.

Un inconvénient de ce procédé tient à la durée excessive de la transestérification, ainsi qu'à la forte teneur du produit final en composés de masse moléculaire inférieure.

Pour supprimer les inconvénients précités on effectue la préparation de polyesters en deux stades (cf. V.V. Korshak, S.V. Vinogradova "Polycondensation d'équilibre", Moscou, Editions "Naouka", 1968, page 198).

Suivant le certificat d'auteur de l'URSS N° 311 930, classe C08g 63/15, pour obtenir l'adipate de polydiéthylène-glycol, au premier stade du procédé, sous une pression résiduelle de 150 à 200 mm de Hg, on augmente graduellement la température à 150-180 °C. On conduit la réaction dans ces conditions jusqu'à la cessation du dégagement du sous-produit de la réaction (alcool butylique). Ensuite on abaisse la pression dans le système jusqu'à une pression résiduelle de 15 à 20 mm de Hg et on achève les réactions sous cette pression et à la température de 180 à 190 °C.

Un inconvénient de ce procédé tient à la durée de son premier stade, la vitesse d'élévation de la température étant

limitée par les points d'ébullition des constituants du mélange réactionnel sous une pression donnée et par le danger de l'entrée brusque en ébullition et de l'effervescence avec projections de la masse réactionnelle.

Pour atteindre plus rapidement les températures élevées on met en oeuvre un procédé en deux stades de préparation des polyesters, dans lequel le premier stade est effectué sous la pression atmosphérique, alors que le stade final est réalisé sous vide. Suivant le brevet du Japon N° 35 797, classe 26g 6, 1972, pour la préparation du téréphtalate de polyéthylène-glycol par transestérification du téréphtalate de diméthyle avec l'éthylène-glycol, on effectue le premier stade du procédé à une température de 160 à 220 °C et sous la pression atmosphérique jusqu'à la libération quantitative ou presque quantitative du sous-produit de la réaction qu'est l'alcool méthylique. Le second stade du procédé se déroule à une température de 275 à 285 °C et sous une pression résiduelle de 0,3 à 0,05 mm de Hg.

Un inconvénient de ce procédé tient à la longue durée de son premier stade, qui est de 72 heures. On a réussi à réduire la durée de la transestérification en appliquant le procédé dans un courant de gaz inerte. C'est ainsi que suivant le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 386 960, classe 260-75, on prépare le téréphtalate de polyéthylène-glycol en portant le mélange réactionnel initial jusqu'à la température de 217 °C dans un écoulement lent d'azote sous la pression atmosphérique. Ensuite on abaisse la pression jusqu'à 1 mm de Hg afin d'éliminer l'excès de glycol et on achève les opérations pendant 2 heures à une température de 280 °C et sous ladite pression résiduelle.

Suivant le brevet du Japon N° 40 711, classe 26g 6, 1971, la préparation du téréphtalate de polyéthylène-glycol s'effectue dans un courant d'azote à une température de 180 à 210 °C et sous la pression atmosphérique. On effectue le second stade du procédé en portant la température à 280 °C et en abaissant la pression jusqu'à 0,1 mm de Hg.

La mise en oeuvre du procédé de préparation de polyesters de glycols et d'acides dicarboxyliques dans un écoulement de gaz inerte permet d'améliorer les conditions d'élimination du sous-produit de la réaction (du monoalcool aliphatique) et de

réduire dans une certaine mesure la durée de la première phase du procédé. Toutefois, dans ce cas, il y a une augmentation brusque des pertes de matières premières et de sous-produit de la réaction, à cause de la difficulté de leur condensation et de leur piègeage à partir de l'écoulement des effluents gazeux inertes. C'est ainsi que, suivant le brevet du Japon N° 40 711, classe 26g 6, au cours de la transestérification il faut utiliser plus qu'un excès double de glycol par rapport à la quantité stoechiométrique.

On connaît largement un procédé industriel de préparation de polyesters de glycols et d'acide dicarboxyliques par transestérification des esters dialcoyliques d'acides dicarboxyliques avec des glycols en présence d'un catalyseur de transestérification, le procédé se déroulant, d'abord à une température de 150 à 250°C et sous une pression initiale de P_0 égale à 760 à 200 mm de Hg pendant 0,5 à 3 heures, et ensuite à la température précitée en réduisant la pression initiale P_0 jusqu'à la pression finale P_f égale à 150 - 1 mm de Hg, après quoi on effectue la transestérification à la même température et sous la pression finale P_f jusqu'à l'achèvement des opérations.

Les inconvénients de ce procédé connu tiennent à la durée excessive de la transestérification, aux pertes de matières premières (glycol) dans le sous-produit de la réaction (monoalcool aliphatique) évacué du cycle. L'altération de la composition de la masse réactionnelle du fait de la perte de glycol dans l'alcool chassé par distillation conduit à l'obtention de produits finals d'une masse moléculaire inférieure de 1,3 à 3 fois à la masse moléculaire nominale. En outre, dans certains cas on obtient des produits finals d'une coloration insatisfaisante (cette coloration suivant l'échelle au fer-cuivre-cobalt correspondant au N° 30).

Les produits obtenus sont caractérisés par une acidité excessive (par exemple 2,2 milligrammes de KOH/gramme).

Le but de la présente invention consiste à supprimer 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 par transestérification d'esters dialcoyli-

ques d'acides dicarboxyliques avec des glycols, créer un régime d'abaissement de la pression initiale P_0 jusqu'à la pression finale P_f qui permettrait de réduire la durée de la transestérification, d'abaisser les normes de consommation de matières premières et d'améliorer la qualité des produits finals.

La solution audit 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 en présence d'un catalyseur de transestérification, en appliquant le procédé d'abord à une température de 150 à 250°C et sous une pression initiale P_0 égale à 760 à 200 mm de Hg pendant 0,5 à 3 heures, ensuite à la température indiquée en abaissant la pression initiale P_0 jusqu'à une pression finale P_f de 150 à 1 mm de Hg, en effectuant ensuite la transestérification à la même température et sous la même pression finale P_f , suivant l'invention la diminution de la pression initiale P_0 jusqu'à la pression finale P_f se fait d'après la relation suivante :

$$P = P_0 - B \lg (\tau + 1) \cdot C \lg^2 (\tau + 1),$$

P étant la pression actuelle (mm de Hg);

P_0 étant la pression initiale (mm de Hg);

τ étant la durée depuis le début de la réduction de la pression initiale P_0 (heures);

B, C étant des coefficients empiriques ayant les valeurs suivantes:

$$B = 466 \text{ à } 2080, C = 226 \text{ à } 1440$$

Si la réduction de la pression initiale P_0 se fait plus rapidement que suivant la relation indiquée, on aboutit à une formation de mousse considérable, à l'ébullition et à des projections de la masse réactionnelle. Si la réduction de la pression initiale est plus lente, la durée des opérations s'accroît à cause de l'évacuation lente du sous-produit de la réaction (du monoalcool aliphatique) hors de la zone de réaction.

La préparation des polyesters suivant l'invention permet:

1. de réduire de 1,5 à 2 fois la durée des opérations grâce à la création de conditions optimales pour l'élimination du sous-produit de la réaction (monoalcool aliphatique) de la

zone de la réaction , et de ce fait, pour le déplacement de l'équilibre du processus dans le sens requis.

2. de réduire les normes de consommation de matières premières par diminution des pertes de glycol dans le sous-produit de réaction (monoalcool aliphatique) qui est évacué du cycle.

3. d'améliorer la qualité des produits finals et notamment d'augmenter leur viscosité, d'améliorer leur coloration (coloration suivant l'échelle au fer-cuivre-cobalt correspondant au N° 3) et d'abaisser l'indice d'acide jusqu'à 0,8 milligramme de KOH par gramme, grâce à la réduction du temps de séjour de la masse réactionnelle à de hautes températures.

La présente invention peut être réalisée notamment dans une unité composée d'un appareil à bouilleur avec un agitateur ayant une chemise ou un serpentin pour le réchauffage ou le refroidissement, une colonne de rectification et un système de condensation des vapeurs chassées par distillation.

Pour préparer le polyester on place dans le réacteur les réactifs de départ - le glycol et un ester dialcoylique d'acide dicarboxylique, ainsi qu'un catalyseur de transestérification. Ensuite on porte le mélange réactionnel sous agitation jusqu'à une température de 150 à 200 °C en maintenant dans le système une pression constante (P_0) comprise entre 760 mm de Hg et la pression résiduelle de 200 mm de Hg suivant la nature des réactifs et du catalyseur. Au bout de 0,5 à 3 heures après le début du chauffage on abaisse la pression initiale P_0 jusqu'à une pression finale P_f de 150 à 1 mm de Hg en conformité avec la relation indiquée dans ce qui précède. L'abaissement de la pression dans le système conformément à ladite relation peut être réalisé notamment au moyen d'un système de régulation automatique comprenant un vacuomètre, un capteur programmé, un régulateur et une soupape dans la tuyauterie à vide.

Après avoir atteint la pression finale P_f appropriée, on poursuit la transestérification à une température de 150 à 200 °C et sous une pression constante P_f jusqu'à l'obtention d'une masse réactionnelle ayant l'indice d'hydroxyle requis.

Le mélange de vapeurs de glycol et du sous-produit de la réaction qu'est le monoalcool aliphatique, chassé par distillation au cours de la transestérification, arrive dans une colonne

de rectification où il est séparé en glycol et en alcool. Le glycol partant du bouilleur de la colonne de rectification est recyclé en continu, alors que l'alcool, après sa condensation, est recyclé partiellement comme reflux de la colonne, la partie restante de l'alcool étant évacuée du cycle.

Dans le procédé faisant l'objet de l'invention, il est possible d'utiliser à titre d'esters dialcoyliques initiaux d'acides dicarboxyliques divers esters d'acides aliphatiques et aromatiques, notamment les acides adipique, sébacique, phtalique, et des monoalcools aliphatiques, notamment l'alcool méthylique, l'alcool butylique. Parmi les glycols on peut utiliser notamment l'éthylène-glycol, le diéthylène-glycol, le propylène-glycol-1,2. Comme catalyseur on peut utiliser n'importe quel catalyseur de transestérification, notamment le tétrabutoxytitane, l'acétate de zinc, le n-dibutyl-dicaprylate-étain, 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 la présente invention seront mieux compris à la lecture de la description suivante de plusieurs exemples de réalisation concrets mais non limitatifs.

Exemple 1.

Dans une unité à marche périodique comprenant un appareil à bouilleur d'une capacité de 3,2 m³ avec agitateur, serpentin de réchauffage et chemise de refroidissement, une colonne de rectification à corps de remplissage, d'une hauteur de 7 m, un système de condensation et de piègeage des vapeurs chassées par distillation, et des collecteurs pour les produits chassés par distillation, on obtient l'adipate de polypropylène-glycol par transestérification de l'adipate de dibutyle avec le propylène-glycol-1,2 en présence d'un système catalytique acétate de zinc-charbon actif.

On place dans le réacteur 1.550 kg d'adipate de dibutyle, 420 kg de propylène-glycol-1,2, 16kg d'acétate de zinc, 32 kg de charbon actif. La mise en place de la charge terminée, on admet dans les serpentins du réacteur de la vapeur d'eau et on commence le réchauffage de la masse réactionnelle sous la pression de 760 mm de Hg. Au bout de 50 minutes la température de la masse réactionnelle atteint 185 °C, et on conduit ensuite

les opérations à cette température. Au bout de 1,5 heure après le début du réchauffage on commence à réduire la pression dans le système conformément à la relation :

$$P = P_0 - B \lg (\zeta + 1) + C \lg^2 (\zeta + 1)$$

$P_0 = 760$ mm de Hg, $B = 2080$, $C = 1440$. Au bout de 5,5 heures la pression résiduelle P_f dans le système est de 20 mm de Hg. On poursuit les opérations sous cette même pression pendant encore 8 heures jusqu'à ce que l'indice d'hydroxyle de la masse réactionnelle soit de 0,3%. La durée totale des opérations (depuis le début du réchauffage jusqu'à l'obtention du produit fini) est de 15 heures.

Au cours de toutes les opérations de synthèse on admet en continu le mélange de vapeurs de propylène-glycol-1,2 et de sous-produit (alcool butylique), chassé en continu par distillation du réacteur, dans une colonne de rectification où ce mélange est séparé en lesdits glycol et alcool. Le propylène-glycol-1,2 sortant du bouilleur de la colonne de rectification est recyclé en continu alors que l'alcool butylique, après sa condensation, est recyclé en partie à titre de reflux dans la colonne, la quantité restante d'alcool étant évacuée du cycle.

A titre de comparaison on effectue une synthèse analogue par la technologie connue. On réalise la synthèse comme décrit dans ce qui précède, à la seule différence près qu'on l'exécute sous la pression atmosphérique (760 mm de Hg) à la température de 185° C jusqu'à ce que soit atteinte une conversion de 80%. Ensuite on abaisse pendant 60 minutes la pression dans le système jusqu'à 20 mm de Hg et on poursuit les opérations sous la pression indiquée et à la température de 185° C jusqu'à ce que l'indice d'hydroxyle de la masse réactionnelle atteigne 0,3%. La durée du premier stade (sous la pression atmosphérique) est de 23 heures, la durée du second stade sous la pression résiduelle de 20 mm de Hg est de 6 heures. Pour comparer la qualité des polyesters obtenus par le procédé conforme à l'invention et par le procédé connu, on soutire des échantillons des deux opérations et on effectue leur analyse qualitative. Les résultats de l'analyse sont indiqués dans le tableau 1.

Exemple 2.

Dans l'unité décrite dans l'exemple 1 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 acétate de zinc-charbon actif. On place dans le réacteur 1600 kg d'adipate de dibutyle, 510 kg de diéthylène-glycol, 16 kg d'acétate de zinc, 32 kg de charbon actif. Après la mise en place de la charge on abaisse la pression dans le système jusqu'à 200 mm de Hg, et on commence le réchauffage de la masse réactionnelle. Au bout de 0,5 h après le début du réchauffage à la température de 150° C on commence à baisser la pression dans le système conformément à la relation :

$$P = P_0 - B \lg (\zeta + 1) + C \lg^2 (\zeta + 1)$$

P_0 étant égal à 200 mm de Hg, $B = 466,8$, $C = 226,4$.

Au bout de 3 heures, la pression dans le système est de 1 mm de Hg. On poursuit les opérations à la température de 150° C et sous la pression résiduelle indiquée pendant 17 heures jusqu'à ce que l'indice d'hydroxyle de la masse réactionnelle soit de 0,45%. La durée totale du procédé est de 20,5 heures.

A titre de comparaison on effectue une synthèse analogue d'après le processus connu. On réalise cette synthèse comme indiqué dans ce qui précède, à cette seule différence près qu'on la conduit à une température de 150° C et sous la pression résiduelle de 200 mm de Hg jusqu'à l'obtention d'une conversion de 90%. Ensuite, pendant 30 minutes, on abaisse la pression jusqu'à 1 mm de Hg et on poursuit les opérations sous cette même pression et à la température de 150° C jusqu'à ce que l'indice d'hydroxyle de la masse réactionnelle soit de 0,45%. La durée totale du procédé est de 27 heures.

Pour comparer la qualité des polyesters obtenus par le procédé conforme à l'invention et par le procédé connu, on soutire dans les deux opérations des échantillons et on procède à leur analyse qualitative. Les résultats de l'analyse sont indiqués dans le tableau 1.

Exemple 3.

Dans l'unité décrite dans l'exemple 1 on obtient du sebaçate de polydiéthylène-glycol par transestérification du sebaçate de dibutyle avec le diéthylène-glycol en présence d'un système catalytique n-dibutyldicaprylate-étain-charbon actif. On place

dans le réacteur 1600 kg de sebaçate de dibutyle, 470 kg de diéthylène-glycol, 1,42 kg de n-dibutyldicaprilate-étain, 40 kg de charbon actif. La mise en place de la charge terminée, on commence sous la pression atmosphérique le réchauffage de la masse réactionnelle. Au bout de 1,2 h la température atteint 200 °C, et on conduit ensuite les opérations à cette température. Deux heures après le début du réchauffage, on commence à abaisser la pression dans le système conformément à la relation :

$$P = P_0 - B \lg (\tau + 1) + C \lg^2 (\tau + 1)$$

$P_0 = 760$ mm de Hg, $B = 1992,5$, $C = 1322$. Au bout de 5 heures la pression résiduelle dans le système est de 10 mm de Hg. On poursuit les opérations sous cette pression et à la température de 200 °C jusqu'à ce que l'indice d'hydroxyle de la masse réactionnelle soit de 0,3%.

A titre de comparaison on effectue une synthèse analogue d'après le procédé connu. On effectue la synthèse comme décrit plus haut, avec cette seule différence qu'on l'effectue à la température de 200 °C et sous la pression atmosphérique jusqu'à l'obtention d'une conversion de 95%. Ensuite, on abaisse pendant 60 minutes la pression dans le système jusqu'à 10 mm de Hg et on poursuit les opérations sous cette pression et à la température de 200 °C jusqu'à ce que l'indice d'hydroxyle de la masse réactionnelle devienne égal à 0,3%.

Pour comparer la qualité des polyesters obtenus par les procédés conforme à l'invention et connu, on soutire dans les deux opérations des échantillons et on effectue leur analyse qualitative. Les résultats de l'analyse sont réunis dans le tableau 1.

Exemple 4.

Dans l'unité décrite dans l'exemple 1 on obtient du phtalate de polyéthylène-glycol par transestérification du phtalate de diméthyle avec l'éthylène glycol en présence d'un catalyseur, le tétrabutoxytitane.

On place dans le réacteur 1,700 kg de phtalate de diméthyle, 410 kg d'éthylène-glycol et 2,21 kg de tétrabutoxytitane. Après la mise en place des réactifs, on réduit la pression dans le système jusqu'à 600 mm de Hg, et on commence le chauffage de la masse réactionnelle. Au bout de 1,5 heure, la température atteint

§

250° C et on conduit ensuite les opérations à cette température. Au bout de 3 heures après le début du réchauffage on commence à abaisser la pression dans le système conformément à la relation :

$$P = P_0 - B \lg (\tau + 1) + C \lg^2 (\tau + 1)$$

P_0 étant de 600 mm de Hg, $B = 1030,2$, $C = 552,8$.

Au bout de quatre heures, la pression résiduelle dans le système est de 150 mm de Hg. Ensuite on conduit les opérations sous cette pression et à la température de 250° C jusqu'à ce que l'indice d'hydroxyle de la masse réactionnelle soit égal à 0,3%.

A titre de comparaison on effectue la synthèse suivant la technologie connue. On effectue la synthèse comme décrit plus haut, à cette seule différence près que la température est de 250° C et la pression résiduelle, de 600 mm de Hg, jusqu'à l'obtention d'une conversion de 85%. Ensuite, pendant 45 minutes, on réduit la pression dans le système jusqu'à 150 mm de Hg et on poursuit les opérations sous la pression résiduelle indiquée et à la température de 250° C jusqu'à ce que l'indice d'hydroxyle de la masse réactionnelle soit de 0,3%.

Pour la comparaison de la qualité des polyesters obtenus par le procédé conforme à l'invention et par le procédé connu, on soutire dans les deux cas des échantillons dont on effectue une analyse qualitative.

Les résultats de cette analyse sont réunis dans le tableau 1.

8

0303

Tableau 1

N° d'exemple	Indice d'hydroxyle %		Viscosité à 25°C centipoises		Indice d'acide, mg de KOH/g		Coloration suivant l'échelle au fer-cuivre-cobalt		Masse moléculaire	
	Procédé de l'invention	Procédé connu	Procédé de l'invention	Procédé connu	Procédé de l'invention	Procédé connu	Procédé de l'invention	Procédé connu	Procédé de l'invention	Procédé connu
1	0,3	0,3	1800	90	2,0	2,2	N° 5	N° 5	1200	400
2	0,45	0,45	180	110	1,5	1,5	N° 3	N° 3	600	460
3	0,3	0,3	$1440 \cdot 10^3$	$1140 \cdot 10^3$	0,8	2,1	N° 10	N° 30	8000	6150
4	0,3	0,3	460	270	1,2	1,8	N° 3	N° 5	860	670

z

z

Outre la détermination des caractéristiques qualitatives des produits finals, on a noté dans chaque exemple la durée totale des opérations (depuis le début du réchauffage jusqu'à l'obtention du produit final), on a mesuré la quantité de monoalcool aliphatique évacuée du cycle après la rectification, ainsi que la teneur en glycol dudit monoalcool.

Les résultats sont résumés dans le tableau 2.

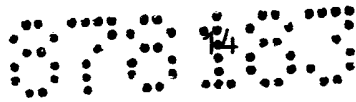
Tableau 2

N° d'exemple	Durée totale du procédé, heures		Teneur en glycol du monoalcool aliphatique, % en poids		Pertes en monoalcool aliphatique % en poids	
	Procédé de l'invention	Procédé connu	Procédé de l'invention	Procédé connu	Procédé de l'invention	Procédé connu
1	15	29	1,0	6,0	2,0	11,9
2	20,5	27	2,0	3,2	3,0	12,0
3	27,0	44,5	0,5	4,0	2,1	10,0
4	19,0	29	1,1	5,4	2,8	11,5

Ainsi, la mise en oeuvre du procédé de préparation de polyesters en conformité avec la présente invention permet de réduire de 1,5 à 2 fois la durée du procédé, de diminuer les pertes de monoalcool aliphatique de 10-12% jusqu'à 2-3%, d'obtenir un produit final de masse moléculaire imposée, de coloration améliorée et à indice d'acide inférieur à 2 milligrammes de KOH par gramme.

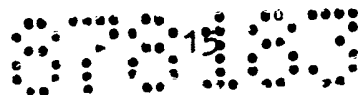
Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemple. En particulier, elle comprend tous les moyens

8



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.

§



R E 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 en présence d'un catalyseur de transestérification, ladite transestérification étant réalisée d'abord à une température de 150 à 250° C et sous une pression initiale P_0 de 760 à 200 mm de Hg pendant 0,5 à 3 heures, ensuite à la même température mais avec abaissement de la pression initiale P_0 jusqu'à une pression finale P_f de 150 à 1 mm de Hg, après quoi la transestérification est effectuée à la même température et sous ladite pression finale P_f , caractérisé en ce qu'on effectue l'abaissement de la pression initiale P_0 jusqu'à la pression finale P_f suivant la relation :

$$P = P_0 - Btg (\tau + 1) + Ctg^2 (\tau + 1)$$

P étant la pression actuelle (mm de Hg);

P_0 étant la pression initiale (mm de Hg);

τ étant le temps écoulé depuis le début de l'abaissement de la pression initiale P_0 (heures);

B et C étant des coefficients empiriques de valeurs suivantes :

$B = 466$ à 2080 , $C = 226$ à 1440 .

2. Polyesters de glycols et d'acides dicarboxyliques, caractérisés en ce qu'ils sont obtenus par transestérification conformément au procédé suivant la revendication 1.

Bruxelles, le 10 août 1979.

P.Pon. : 1) Mikhail Vladimirovich VISHNYAKOV,
2) Jury Efimovich NOSOVSKY,
3) Rema Samuilovich BARSHEIN,
4) Vera Gavrilovna GORBUNOVA,
5) Vladimir Vasilievich BAJUROV,
6) Vladimir Lvovich SVERDLIK,
7) Vladimir Sergeevich SCHERBAKOV.

Pr. Office PARETTE (Fred. Maes).

8