

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 465 759

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 80 13075**

- (54) Procédé de préparation d'un polyester de poids moléculaire élevé à l'aide d'un prépolymère ayant une teneur optimale en groupe carboxyle.
- (51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 08 G 63/26, 63/16.
- (22) Date de dépôt..... 12 juin 1980.
- (33) (32) (31) Priorité revendiquée : EUA, 12 juin 1979, n° 47,849.

- (41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 13 du 27-3-1981.

- (71) Déposant : Société dite : THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY, résidant aux EUA.

- (72) Invention de : Ben Duh.

- (73) Titulaire : *Idem* (71)

- (74) Mandataire : Cabinet Lavoix,
2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

La présente invention est relative à un procédé de polymérisation combiné à l'état fondu/solide pour obtenir des polyesters très purs, ayant une masse moléculaire élevée. On obtient une vitesse de réaction maximalisée pour la polymérisation à l'état solide lorsque le prépolymère de polyester a une teneur optimale en carboxyle.

A ce jour, on produisait les polyesters par le procédé classique, à l'état fondu, et on ne parvenait pas à obtenir une masse moléculaire élevée avec une concentration minimale en acétaldéhyde. D'une façon générale, les polyesters ainsi produits ne remplissaient pas les normes rigoureuses de teneur en acétaldéhyde pour les produits à base de polyester utilisés pour la fabrication d'emballages pour boissons et produits alimentaires. L'acétaldéhyde réduit la pureté du polyester produit et, même, affecte le contenu de l'emballage.

La production par un procédé à l'état fondu a été le mode de production classique pour les polyesters. Par exemple, le brevet des E.U.A. n° 3.551.386 décrit un procédé de préparation de polyesters utilisant le mode opératoire à l'état fondu classique. Toutefois, comme un procédé à l'état fondu classique présente les défauts précités pour la production de polyesters utilisables dans certaines applications industrielles, il est nécessaire de disposer d'un procédé de production de polyesters évitant ces défauts.

On a tenté de produire les polyesters par un procédé classique associé à une polymérisation à l'état solide. Toutefois, le prépolymère de polyester produit par le procédé à l'état fondu classique a une vitesse de réaction très lente au cours de la polymérisation à l'état solide car la teneur en carboxyle du prépolymère classique est généralement inférieure à 12% de la teneur totale en groupes terminaux. Il s'ensuit qu'il faut effectuer des ajustements dans la production du prépolymère de polyester qui permettent de maximaliser la vitesse de réaction dans la polymérisation à l'état solide en produisant un prépo-

lymère de polyester ayant une teneur optimale en carboxyle

De ce fait, l'invention a pour buts:

- de fournir un procédé pour la préparation économique d'un polyester très pur, de masse moléculaire élevée,
5 dans lequel la masse moléculaire du polyester dépasse une viscosité intrinsèque de 0,70 dl/g;

- de fournir un procédé pour la préparation d'un polyester très pur, de masse moléculaire élevée, comme ci-dessus, et qui utilise le procédé à l'état fondu jusque
10 dans une certaine mesure et utilise ensuite une polymérisation à l'état solide en lit statique afin de mener à bonne fin la polycondensation du polyester;

- de fournir un procédé pour la préparation d'un prépolymère de polyester contenant un pourcentage optimal
15 de teneur en groupes carboxyle terminaux qui permette de maximaliser la vitesse de réaction de polymérisation à l'état solide;

- de fournir un polyester polycondensé présentant une concentration minimale en acétaldéhyde présent comme
20 impureté;

- de fournir un procédé de préparation d'un polyester très pur ayant une masse moléculaire élevée, dans lequel la teneur optimale en groupes carboxyle terminaux maximalise la vitesse de réaction pour la polymérisation
25 à l'état solide du polyester polycondensé dans le lit statique.

D'autres buts, avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront dans la description qui va suivre. On atteint les buts visés grâce à un procédé de préparation
30 d'un polyester très pur de masse moléculaire élevé suivant lequel: (a) on fait réagir un glycol et un composé dicarboxylique choisi parmi les acides dicarboxyliques et les esters dicarboxyliques afin d'obtenir un prépolymère de polyester ayant une viscosité intrinsèque d'environ 0,35 à
35 0,62 dl/g et ayant une teneur en groupes carboxyle terminaux d'environ 18 à 40%, lesdits acides dicarboxyliques étant choisis parmi les acides alcoyl dicarboxyliques con-

tenant au total de 2 à 16 atomes de carbone, et les acides aryl dicarboxyliques contenant au total de 8 à 16 atomes de carbone; lesdits esters dicarboxyliques étant choisis parmi les alcoyl esters en C₂ à C₂₀ et les aryl

5 esters alcoyl-substitués en C₁₀ à C₂₀; le glycol étant choisi parmi les glycols en C₂ à C₁₀; et (b) on polymérisé le prépolymère de polyester à l'état solide dans un lit statique, obtenant ainsi un polyester polycondensé très pur ayant une masse moléculaire élevée, à une vitesse de
10 réaction moyenne améliorée dans une proportion de 25 à 75%, le polyester polycondensé ayant une viscosité intrinsèque d'au moins 0,70 dl/g et ayant une concentration en impuretés à base d'acétaldéhyde inférieure à environ 3,0 parties pour un million (ppm).

15 Au dessin annexé, donné uniquement à titre d'exemple,
 - la Fig.1 est un graphique des vitesses de réaction résultant de l'exemple; et
 - la Fig.2 est un graphique comparant la teneur en carboxyle avec le temps de réaction.

20 Normalement, les prépolymères de polyester contiennent des groupes terminaux carboxyle et hydroxyalcoyle. Lorsqu'un prépolymère de polyester ayant un groupe terminal carboxyle réagit avec un prépolymère de polyester ayant un groupe terminal hydroxyalcoyle, la réaction de
25 condensation produit un polyester de masse moléculaire plus élevée, avec formation d'eau comme sous-produit. La réaction de polymérisation par condensation de ces deux prépolymères, pour former un polyester supérieur, utilise le mécanisme de la réaction d'estérification.

30 Lorsqu'un prépolymère de polyester ayant un groupe final hydroxyalcoyle réagit avec un prépolymère de polyester ayant également un groupe terminal hydroxyalcoyle, la réaction de condensation produit un polyester de masse moléculaire plus élevée ainsi qu'un glycol dont le constituant alcoyle est le même que le constituant alcoyle dans 35 l'un des groupes terminaux hydroxyalcoyle du précurseur de polyester le plus petit. Cette réaction de polymérisation

par condensation utilise un mécanisme réactionnel de transestérification.

Le mécanisme réactionnel de transestérification et le mécanisme réactionnel d'estérification ont tous deux des propriétés cinétiques réversibles. Il s'ensuit qu'au fur et à mesure que la chaîne polyester croît dans les réactions de polycondensation, l'eau et les glycols formés comme sous-produits doivent être éliminés de la réaction d'estérification et de la réaction de transestérification, respectivement.

On a découvert que les polyesters ayant une viscosité intrinsèque d'au moins 0,70 dl/g, produits par le seul procédé à l'état fondu, nécessitent des quantités importantes de catalyseur pour maintenir une vitesse de réaction acceptable. En outre, ces polyesters ayant une viscosité intrinsèque d'au moins 0,70 dl/g contiennent des sous-produits nocifs comme les acétaldéhydes. Tant la teneur en catalyseur que les impuretés contribuent à ce que le produit polyester final présente de mauvaises propriétés de stabilité et de coloration. En particulier, les concentrations élevées en acétaldéhyde, généralement supérieures à 35 ppm, provoquent un défaut qui rend le produit final inutilisable pour l'utilisation sous forme de bouteilles pour boissons.

Suivant la présente invention, on a découvert qu'une polymérisation à l'état solide suivant un procédé à l'état fondu partiel d'un prépolymère ayant une teneur optimale en carboxyle, permet de façon inattendue de réaliser une vitesse de réaction de polymérisation à l'état solide maximisée pour le polyester polycondensé. La présente invention est applicable aux applications concernant les conditionnements pour produits alimentaires, médicaux ou les boissons, ainsi qu'aux applications concernant les textiles, les pneus et autres applications industrielles et commerciales, du fait de la réduction des impuretés de type acétaldéhyde, tout en maintenant des conditions de production économique.

La polymérisation à l'état solide des prépolymères de polyester peut être effectuée dans un lit statique ou un lit fluidisé. La polymérisation à l'état solide en lit statique est préférable du fait de ses moindres besoins en énergie. On utilise notamment, suivant l'invention, des catalyseurs comme l'antimoine, le titane, le fer, le zinc, le cobalt, le plomb, le manganèse, le niobium et le germanium. Il est préférable d'utiliser l'antimoine et le titane comme catalyseurs pour activer la polymérisation, le titane étant le catalyseur optimal pour le procédé décrit.

Il existe d'autres avantages à l'utilisation du procédé de polymérisation à l'état solide en lit statique, comme remplacement partiel du procédé à l'état fondu pour obtenir un polymère ayant une viscosité intrinsèque élevée. Les prépolymères de polyesters ou copolyesters cristallisables peuvent être ensuite polymérisés en phase solide à une température de 5 à 40°C inférieure à leurs points de fusion. L'effet de la température plus basse, dans le processus de polymérisation à l'état solide, supprime les réactions de pyrolyse et autres réactions secondaires indésirables qui modifient la coloration du polyester final produit et réduisent sa stabilité.

Le prépolymère préparé par le procédé à l'état fondu classique polymérisé très lentement dans la polymérisation à l'état solide car la teneur en carboxyle, qui est généralement inférieure à 12% de la teneur totale en groupes terminaux, est trop faible pour une vitesse de polymérisation. On a découvert qu'un prépolymère ayant une teneur optimale en carboxyle maximalise la vitesse de polymérisation à l'état solide. La teneur optimale en carboxyle, d'environ 18 à 40%, est considérablement plus élevée que celle du prépolymère obtenu par le procédé à l'état fondu classique.

Le procédé à l'état fondu, tel qu'adapté pour réaliser les buts visés par l'invention, n'est utilisé que pour obtenir des prépolymères ayant une viscosité intrinsèque d'environ 0,35 à 0,62 dl/g. On a découvert qu'un prépoly-

mère ayant une viscosité intrinsèque inférieure à 0,35 dl/g ne peut être de façon adéquate mis sous forme de granules ou de dés. En outre, le prépolymère ayant une viscosité intrinsèque basse prolonge la polymérisation à l'état solide au-delà de temps de réaction acceptables.

5 De plus, il n'est ni économique ni pratique d'utiliser un prépolymère de polyester ayant une viscosité intrinsèque supérieure à 0,62 dl/g. L'installation nécessaire pour la production d'un polymère de masse moléculaire élevée à partir d'un prépolymère ayant une viscosité intrinsèque élevée serait trop onéreuse. Il se produirait également des réactions de dégradation excessives, y compris de pyrolyse, qui affecteraient de façon nuisible le polyester produit.

10

15 De préférence, la viscosité intrinsèque initiale, pour le procédé en fusion partiel est d'environ 0,40 à 0,60 dl/g. De façon optimale, les limites de viscosité intrinsèque pour le prépolymère de polyester préparé par le procédé à l'état fondu partiel sont d'environ 0,45 à 20 0,55 dl/g.

25 Les polyesters prépolymères englobent les polymères obtenus à partir d'acides dicarboxyliques et d'esters dicarboxyliques. Les acides dicarboxyliques peuvent être alcoyliques et contenir d'environ 8 à 16 atomes de carbone. Comme exemples particuliers d'acides alcoyl dicarboxyliques, on citera: l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, etc. Comme exemples particuliers d'un acide arylique, on citera les divers isomères de l'acide phtalique, comme l'acide paraphthalique (téraphthalique) et l'acide naphtalique. Comme exemples particuliers d'acides aryliques à substitution alcoyle, on citera les divers isomères de l'acide diméthylphtalique, comme l'acide diméthylisophtalique, l'acide diméthylorthophthalique et l'acide diméthyltéraphthalique; les divers isomères de l'acide diéthylphtalique, comme l'acide diéthylisophtalique,

30

35

l'acide diéthylorthophthalique et l'acide diéthyltéraphthalique; les divers isomères de l'acide diméthylnaphtalique, comme l'acide 2,6-diméthylnaphtalique et l'acide 2,5-diméthylnaphtalique; ainsi que les divers isomères de l'acide diéthylnaphtalique. D'une façon générale, l'acide diméthyltéraphthalique est préférable, l'acide téraphthalique étant très préférable.

Au lieu des divers acides dicarboxyliques, on peut utiliser leurs esters. C'est ainsi que le composé d'acide dicarboxylique peut être un alcoyl ester contenant au total d'environ 2 à 20 atomes de carbone, ainsi qu'un aryl ester à substitution alcoyle contenant d'environ 10 à 20 atomes de carbone. Comme exemples de alcoyl diesters particuliers, on citera le diméthyl adipate, le diéthyl adipate, etc. Comme exemples particuliers de divers aryl diesters à substitution acoyle, on citera les divers isomères de diméthyl phtalate, les divers isomères de diéthyl phtalate, les divers isomères de diméthyl naphtalate, ainsi que les divers isomères de diéthyl naphtalate. Il est préférable d'utiliser les divers isomères de diméthyl phtalate (diméthyl téraphthalate).

Ces acides carboxyliques ou leurs esters réagissent, dans le processus d'estérification, avec un glycol contenant d'environ 2 à 10 atomes de carbone. Les glycols peuvent être à chaîne linéaire ou à chaîne ramifiée. Comme exemples particuliers, on citera: l'éthylène glycol, le propylène glycol, le triméthylène glycol, le 1,2-butane-diol, le 1,3-butane-diol, le 1,4-butane-diol, le 2,3-butane-diol, le néopentyl glycol, etc. Parmi les divers glycols, ceux contenant de 2 à 8 atomes de carbone sont préférables, l'éthylène glycol et le 1,4-butane-diol, étant très préférables.

On utilise diverses variantes du processus à l'état fondu partiel, seul ou en association, pour obtenir un prépolymère ayant une teneur optimale en carboxyle. Lorsqu'on utilise des acides dicarboxyliques et des glycols

comme précurseurs, le prépolymère de polyester peut être préparé avec ou sans utilisation d'un résidu d'un processus antérieur pour accélérer l'estérification de l'acide. Ce résidu ou culot est un produit d'estérification recyclé pour être utilisé de façon à améliorer la solubilité de l'acide dicarboxylique et, ainsi, améliorer la vitesse de réaction de l'acide dicarboxylique dans le glycol. L'utilisation de ce résidu est décrite dans le brevet des EUA n° 4.020.049 et dans le brevet des E.U.A. n° 3.427.287.

Lorsqu'on n'utilise pas un tel résidu, le rapport de charge glycol/acide dicarboxylique est habituellement supérieur ou égal à 1,2/1,0 environ, car un rapport plus bas risque de provoquer des difficultés d'agitation et de mélange. Avec ce rapport, le prépolymère de polyester produit aura une teneur en carboxyle bien inférieure à la valeur optimale, et le prépolymère aura une vitesse de réaction plus lente lors de la polymérisation à l'état solide qui suivra. Afin d'optimaliser la teneur en carboxyle du prépolymère de polyester, on peut ajouter de l'acide carboxylique d'appoint après que l'estérification de l'acide est partiellement terminée. Bien qu'il soit possible d'ajouter l'acide dicarboxylique d'appoint à tout moment au cours des derniers stades de l'estérification de l'acide, il est souhaitable de l'introduire après qu'environ 90% à 95% de l'acide ont été estérifiés. La quantité d'acide dicarboxylique d'appoint à ajouter est telle que le rapport molaire total glycol/acide soit d'environ 1,02/1,0 à 1,15/1,0, et de préférence d'environ 1,03/1,0 à 1,10/1,0. Lorsqu'on utilise l'acide téraphthalique comme acide dicarboxylique, il est préférable que le rapport de charge soit d'environ 1,03/1,0 à 1,10/1,0.

Lorsqu'on utilise un résidu, on prépare d'abord le résidu en faisant réagir environ 1,20 mole de glycol avec 1,0 mole d'acide dicarboxylique. Lorsque l'estérification de l'acide est terminée à environ 95%, on additionne le résidu d'acide dicarboxylique d'appoint afin d'amener le rapport molaire total glycol/acide, dans le résidu, à une

valeur d'environ 1,02/1,0 à 1,15/1,0, le rapport molaire souhaité. Après que le nouveau résidu présentant le rapport molaire a été estérifié à environ 90 à 95%, on peut introduire, dans le récipient contenant le résidu, une charge ayant un rapport glycol/acide d'environ 1,02/1,0 à 1,15/1,0. De fait de la présence du résidu ayant le rapport molaire souhaité, il n'y a pas de problème avec le faible rapport de charge glycol/acide.

Le procédé partiel à l'état fondu utilisant l'acide dicarboxylique, tel que modifié pour obtenir le faible rapport molaire glycol/acide, peut être effectué à la pression atmosphérique ou à une pression supérieure à la pression atmosphérique, à une température d'environ 240 à 290°C.

Si on utilise un ester dicarboxylique à la place de l'acide dicarboxylique, il n'est pas besoin d'utiliser de résidu pour la réaction entre le glycol et l'ester dicarboxylique, appelée réaction de trans-estérification. Il est nécessaire d'utiliser un catalyseur de trans-estérification, comme Mn, Zn et Ti. Le prépolymère de polyester obtenu à partir de l'ester dicarboxylique présente invariablement un indice d'hydroxyle très bas qui s'est avéré polymériser très lentement lors de la polymérisation ultérieure à l'état solide. Là encore, on peut optimaliser la teneur en carboxyle du prépolymère par l'addition d'acide dicarboxylique, dans ce cas pour la première fois. Comme on utilise habituellement un rapport de charge glycol/ester dicarboxylique plus élevé (par exemple de 1,80/1,0 à 2,20/1,0), l'acide dicarboxylique peut être introduit initialement avec l'ester dicarboxylique et le glycol, ou peut être introduit après que la réaction de trans-estérification a été partiellement menée à bonne fin. On a découvert que, lorsqu'on utilise de l'acide téraphthalique, du téraphthalate de diméthyle et de l'éthylène glycol, il est préférable d'ajouter l'acide téraphthalique après la bonne fin (à environ 95 à 100%) de la réaction de trans-estérification. Le rapport molaire d'acide dicarboxylique

à ester dicarboxylique est d'environ 0,05/1,0 à 0,50/1,0 et de préférence d'environ 0,10/1,0 à 0,30/1,0. Lorsqu'on utilise de l'acide téraphthalique et du téraphthalate de diméthyle, suivant le mode de réalisation préférable,
5 il est préférable que le rapport molaire soit d'environ 0,10/1,0 à 0,30/1,0.

La réaction de trans-estérification est effectuée à la pression atmosphérique et à une température d'environ 180 à 250°C. Une fois terminées la réaction de trans-
10 estérification et l'addition de l'acide dicarboxylique suivant le mode de réalisation préférable, on ajoute un catalyseur de polycondensation comme Sb ou Ti, et on permet au mélange de réagir pendant d'environ 10 à 30 minutes.

15 Qu'on opère en utilisant l'acide dicarboxylique ou l'ester dicarboxylique, le procédé à l'état fondu entre ensuite dans l'étape sous vide partiel dans laquelle la pression atmosphérique ou supérieure à la pression atmosphérique du stade d'estérification est réduite à une pression inférieure à la pression atmosphérique. On ajoute un catalyseur de réaction de condensation au prépolymère préparé à partir de l'acide dicarboxylique, afin d'amorcer la polycondensation partielle. Le catalyseur de polycondensation, qu'il s'agisse de Sb, Ti, Fe, Zn, Co, Pb, Mn, Nb
20 ou Ge, est de préférence introduit dans le processus en fusion partiel avant qu'on réduise la pression atmosphérique à une pression inférieure à la pression atmosphérique. La réaction de polycondensation se poursuit après que la pression a atteint un vide total, inférieur à environ 5,0 et, de préférence, à 1,0 mm de mercure, jusqu'à ce que la viscosité intrinsèque souhaitée de 0,35 à 0,62 dl/g soit atteinte. La température de réaction de polycondensation souhaitée, au cours de la mise sous vide partiel, puis sous vide total, est d'environ 260 à 290°C et de préférence d'environ 270 à 285°C. Après quoi, on solidifie le prépolymère, on le transforme en granules ou en dés, et on le fait passer vers le réacteur de polymérisation à l'état
25
30
35

solide afin de mener à bonne fin les réactions de polycondensation en lit statique.

En ce qui concerne les dimensions des particules de prépolymère, les processus de transformation en granules ou en dés peuvent fournir des dimensions particulières utilisables comprises entre celles d'un cube de 3,17 mm de côté et celles de particules retenues sur un tamis à mailles de 0,84 mm d'ouverture. Il est souhaitable que les particules passent à travers un tamis à mailles de 3,32 mm d'ouverture et soient retenues sur un tamis à mailles de 1,39 mm d'ouverture. De préférence, les particules peuvent passer à travers un tamis à mailles de 2,36 mm d'ouverture et être retenues sur un tamis à mailles de 1,65 mm d'ouverture.

On introduit les particules de prépolymère dans le réacteur de polymérisation à l'état solide et à lit statique. Les particules de prépolymère doivent être cristallisées et séchées pendant d'environ 30 minutes à 2 heures à une température de 140 à 180°C. Ce conditionnement par cristallisation et préséchage du prépolymère de polyester ne modifie significativement ni sa viscosité intrinsèque ni sa teneur en carboxyle. Le préséchage utilise de l'air sec préchauffé ou des gaz inertes. Il est souhaitable que le gaz inerte soit de l'argon ou de l'hélium gazeux très purs, et de préférence de l'azote gazeux très pur. Le gaz inerte peut être utilisé pour les stades de conditionnement et de polymérisation à l'état solide. Toutefois, on ne peut utiliser l'air que pour le stade de conditionnement.

Après le stade de conditionnement, on introduit le prépolymère de polyester dans un réacteur de polymérisation à l'état solide à lit statique. On introduit un courant du gaz inerte préchauffé par la partie inférieure du réacteur et on le fait passer dans le lit statique. On maintient la température du gaz inerte et du lit statique à une valeur d'environ 200 à 240°C. On maintient les prépolymères de polyester dans le lit statique pendant un

laps de temps suffisant pour que la viscosité intrinsèque souhaitée pour le produit, d'environ 0,72 ou plus, soit obtenue. Les conditions de réaction en lit statique permettent l'interréaction des divers groupes terminaux des prépolymères de polyester produits par le procédé à l'état fondu à l'intérieur de chaque particule, de sorte qu'on obtient un prépolymère polycondensé, les sous-produits (eau et divers glycols) étant libérés. Les sous-produits de la réaction diffusent vers la surface de chaque particule et sont entraînés et éliminés par le gaz inerte. Cette élimination des sous-produits active la polymérisation par polycondensation tout au long des deux mécanismes réactionnels d'estérification et de transestérification.

La vitesse de réaction de la polymérisation à l'état solide dépend de la réaction de polycondensation au sein de chaque particule, de la diffusion des sous-produits de l'intérieur des particules vers l'extérieur des particules, et de l'élimination des sous-produits de la surface des particules par entraînement dans le gaz qui sert de véhicule. Lorsque les dimensions particulières et le débit gazeux (généralement supérieur à 30 cm/minute) sont constants à l'intérieur du lit statique, les résistances aux diffusions des deux sous-produits de la réaction de la surface des particules dans le gaz sont négligeables par comparaison aux résistances à la diffusion des deux sous-produits vers la surface des particules et à la résistance aux réactions chimiques. C'est ainsi que la polymérisation à l'état solide dans le lit statique est réglée à la fois par la vitesse de réaction chimique et la vitesse de diffusion de l'intérieur des particules vers leur surface.

On a découvert que le mécanisme réactionnel de transestérification produisant du glycol comme sous-produit s'effectue à une vitesse de réaction supérieure à celle du mécanisme réactionnel d'estérification produisant de l'eau comme sous-produit. Comme la réaction de transestérification utilise des prépolymères ayant des groupes hydro-

xyalcoyle terminaux sur les deux prépolymères, les besoins en prépolymères ayant des groupes carboxyle terminaux sont réduits.

En outre, on a découvert que la diffusion de l'eau formée comme sous-produit dans le mécanisme réactionnel d'estérification de l'intérieur des particules vers leur surface s'effectue plus rapidement que la diffusion du glycol formé comme sous-produit par le mécanisme réactionnel de transestérification. Comme la vitesse de diffusion favorise le mécanisme réactionnel d'estérification, les prépolymères ayant des groupes hydroxyalcoyle terminaux et des groupes carboxyle terminaux renversent le besoin en prépolymères ayant des groupes carboxyle terminaux.

Il s'ensuit que le prépolymère de polyester doit avoir un groupe carboxyle terminal qui n'est ni minimalisé ni maximalisé, mais optimalisé entre les deux.

En d'autres termes, la vitesse de réaction globale pour la réaction de polymérisation dans la polymérisation à l'état solide dans un lit statique est optimalisée lorsque la teneur en carboxyle du prépolymère est telle qu'elle prenne en compte les besoins en groupes hydroxyalcoyle terminaux pour favoriser la vitesse de réaction chimique et les besoins en groupes carboxyle terminaux pour favoriser la vitesse de diffusion vers la surface des particules.

C'est ainsi qu'on obtient un polyester très pur ayant une masse moléculaire élevée en utilisant une polymérisation à deux stades à l'état fondu/solide avec des prépolymères ayant une teneur optimale en carboxyle représentant d'environ 18 à 40% de la teneur totale en groupes terminaux. La production d'un tel polymère réalise les buts visés par l'invention sans nécessiter des concentrations excessives en catalyseur, en produisant un polyester présentant de bonnes propriétés de stabilité et de clarté de coloration. L'apparition de sous-produits nuisibles comme l'acétaldéhyde en concentrations supérieures à 3 ppm est réduite de façon significative.

L'exemple non limitatif suivant est donné à titre d'illustration du procédé à deux stades suivant l'invention.

EXEMPLE

On prépare un certain nombre de prépolymères de poly-ester de téraphthalate de polyéthylène ayant une viscosité intrinsèque nominale de 0,45 dl/g , dont les indices 5 d'hydroxyle sont compris entre 10 et 99 ég/ 10^6 g et contenant environ 5 ppm de Ti comme catalyseur, dans un réacteur de 11,3 kg. L'indice de carboxyle défini est le nombre d'équivalents de groupes terminaux carboxyle pour 10^6 g du polyester.

10 On introduit individuellement les divers lots d'éthylène glycol et d'acide téraphthalique dans un réacteur d'estérification qu'on fait fonctionner à 270°C et sous une pression manométrique de 2,46 kg/cm². Lorsque l'estérification de l'acide est terminée à 95%, on transfère les 15 divers produits d'estérification dans un second réacteur.

Dans ce réacteur, on additionne la charge initiale de quantités variables d'acide téraphthalique d'appoint et on fait réagir les mélanges résultants à la pression atmosphérique pendant environ 15 minutes. L'acide téraphthalique 20 (TPA) d'appoint est ajouté afin d'ajuster les indices d'hydroxyle des prépolymères, chaque lot différent d'acide téraphthalique recevant une quantité différente de TPA d'appoint afin d'obtenir les 10 à 99 ég/ 10^6 g souhaités pour cet essai. Après réactions des diverses quantités de 25 TPA avec les divers lots, on réduit progressivement la pression dans le réacteur à moins de 1,0 mm de Hg, en une heure. Puis on élève la température de réaction jusqu'à 280°C et on poursuit la polymérisation de chaque lot, jusqu'à ce que la viscosité intrinsèque ait atteint 0,45 dl/g.

30 On extrude ensuite chaque prépolymère fondu à l'aide d'une filière située à la partie inférieure de chaque second réacteur et on transforme en granules de façon à obtenir des granules cylindriques ayant un diamètre de 2,4 mm et une longueur de 4,2 mm \pm 10%.

35 On utilise un petit réacteur en verre, à lit statique, ayant un diamètre interne de 31,8 mm, pour sécher et polymériser à l'état solide chaque lot de polyester prépolymère.

On introduit de l'azote vers la partie inférieure du lit, à 9 m/minute, afin d'éliminer l'humidité et autres sous-produits de réaction. On règle la température du lit et de l'azote entrant à l'aide d'un bain chauffant de phtalate de diméthyle. Pour chaque essai, on sèche le prépolymère dans le lit statique à 160°C pendant 2 heures, afin de réduire la teneur en humidité du prépolymère à une valeur inférieure à 0,005%. Puis on amène la température du bain à la température de réaction à l'état solide, en 5 minutes, et on la maintient à cette valeur jusqu'à la fin de l'essai. On fixe la température de réaction à 230°C. On surveille de près la polycondensation ainsi que la variation de l'indice de carboxyle tout au long de chaque essai.

Les vitesses de polymérisation à l'état solide en lit statique pour les polyesters prépolymères ayant une viscosité intrinsèque (VI) de 0,45, à 230°C, sont représentées à la Fig.1, dans laquelle le temps de réaction (heures) est porté en abscisse et la VI en dl/g est portée en ordonnée, l'indice de carboxyle ($\text{eq}/10^6\text{g}$) étant porté en bout de chaque courbe concernant les prépolymères testés. On peut voir qu'au début de la polymérisation à l'état solide le prépolymère ayant un indice de carboxyle bas polymérisé plus rapidement qu'un prépolymère ayant un indice de carboxyle élevé, et vice-versa au stade final de la polymérisation à l'état solide. De ce fait, aux stades de début, la polymérisation a en majeure partie lieu près de la surface des granules où les sous-produits de la réaction rencontrent peu de résistance à la diffusion. Dans ce cas, la réaction de transestérification domine. Au fur et à mesure que la polymérisation se poursuit, la concentration en groupes terminaux près de la surface décroît et, simultanément, la vitesse de diffusion favorise le mécanisme de la réaction d'estérification. D'après les résultats concernant la vitesse de réaction pour le polyester prépolymère ayant une VI de 0,45, on peut porter le temps de réaction nécessaire pour obtenir un produit à VI plus élevée en fonction de l'indice de carboxyle du prépolymère.

La Fig.2 représente l'effet de l'indice de carboxyle d'un polyester prépolymère ayant une VI de 0,45 sur le temps de réaction nécessaire pour obtenir un produit ayant une VI de 0,72 (à la Fig.2: l'indice de carboxyle est porté en abscisse et le temps de réaction, en heures, est portée en ordonnée). Le temps de réaction nécessaire décroît rapidement lorsque l'indice de carboxyle augmente à partir d'une valeur initiale de $10 \text{ éq}/10^6 \text{ g}$. Il atteint un minimum à un indice de carboxyle d'environ $48 \text{ éq}/10^6 \text{ g}$ (soit 29,3% de la teneur totale en groupes carboxyle terminaux), puis croît rapidement lorsque l'indice de carboxyle continue à croître.

Les résultats de l'exemple et du dessin annexé indiquent que la teneur en groupes carboxyle doit représenter d'environ 18 à 40% et, de façon souhaitable, d'environ 24 à 33% de la teneur totale en groupes terminaux. Il est souhaitable que l'indice de carboxyle soit compris entre 40 et $65 \text{ éq}/10^6 \text{ g}$ environ et, de préférence, entre 40 et $55 \text{ éq}/10^6 \text{ g}$ environ pour un prépolymère ayant une VI de 0,45 dl/g.

La vitesse de réaction moyenne et, par suite, la vitesse de la réaction de polymérisation à l'état solide à un niveau initial particulier de VI, est déterminée par la variation incrémentielle de la viscosité intrinsèque du polyester initial au polyester produit par unité de temps. Si on examine la Fig.2, un prépolymère produit de façon classique, ayant un indice de carboxyle d'environ 10 à $20 \text{ éq}/10^6 \text{ g}$ (teneur en carboxyle d'environ 6 à 12%) aurait une vitesse de réaction moyenne d'environ 0,27 dl/g-heure à 0,033 dl/g-heure pour un prépolymère polymérisant d'une VI de 0,45 à une VI de 0,72. La vitesse de réaction moyenne pour le prépolymère ayant une VI de 0,45 ayant une teneur optimale en carboxyle polymérisant jusqu'à une VI de 0,72 est d'environ 0,041 dl/g-heure à un indice de carboxyle de 30 et $65 \text{ éq}/10^6 \text{ g}$ ou à une teneur en carboxyle de 19% et 39%. La vitesse de réaction moyenne est maximalisée pour le prépolymère ayant une VI de 0,45

et ayant une teneur optimale en carboxyle polymérisant jusqu'à une VI de 0,72 à un indice de carboxyle de 48 éq/ 10^6 g pour donner une vitesse de réaction moyenne d'environ 0,047 dl/g-heure.

5 Il s'ensuit que le prépolymère préparé suivant la présente invention fournit une vitesse de réaction d'au moins 25% supérieure à la vitesse de réaction moyenne obtenue avec un prépolymère préparé de façon classique et présentant la meilleure teneur en carboxyle pouvant être 10 obtenue. Au maximum, le procédé suivant l'invention permet d'améliorer la vitesse de réaction moyenne de 43% par rapport à la vitesse de réaction moyenne classique dans les meilleures conditions, et d'environ 75% par rapport à la vitesse de réaction moyenne classique obtenue avec 15 des prépolymères ayant une teneur en carboxyle classique.

La teneur optimale en groupes carboxyle terminaux, exprimée en pourcentage des groupes terminaux totaux s'applique aux prépolymères présentant les limites de VI souhaitées d'environ 0,35 dl/g à 0,62 dl/g. Il s'ensuit 20 que la vitesse de réaction moyenne inattendue et améliorée, supérieure aux vitesses de réaction moyennes connues, est réalisée sur toute la gamme de la VI initiale souhaitée. Comme la vitesse de polymérisation globale a été maximalisée, il est économiquement faisable de préparer un poly- 25 ester très pur, ayant une masse moléculaire élevée, avec un minimum de sous-produits nocifs et nécessitant moins de catalyseur que la quantité normalement utilisée pour obtenir un tel polyester.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux modes 30 de réalisation représentés et décrits qui n'ont été donnés qu'à titre d'illustration.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un polyester très pur, ayant une masse moléculaire élevée, caractérisé en ce que:
 - (a) on fait réagir un glycol et un composé d'acide dicarboxylique choisi parmi les acides dicarboxylique et les esters dicarboxyliques afin d'obtenir un prépolymère de polyester ayant une viscosité intrinsèque d'environ 0,35 à 0,62 dl/g et ayant une teneur en groupes carboxyle terminaux représentant d'environ 18 à 40% des groupes terminaux totaux,
les acides dicarboxyliques étant choisis parmi les acides alcoyl dicarboxyliques en C2 à C16 et les acides aryl dicarboxyliques en C8 à C16,
les esters dicarboxyliques étant choisis par les alcoyl esters en C2 à C20 et les aryl esters substitution alcoyle en C10 à C20,
le glycol étant choisi parmi les glycols en C2 à C10; et (b) on polymérise l'édit prépolymère de polyester à l'état solide en lit statique, obtenant ainsi un polyester polycondensé très pur ayant une masse moléculaire élevée, le polyester polycondensé ayant une viscosité intrinsèque d'au moins 0,70 dl/g et ayant une concentration en impuretés d'acétaldéhyde inférieure à environ 3,0 parties pour un million.
- 25 2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la réaction de prépolymérisation comprend un stade d'estérification dicarboxylique, un stade de polycondensation partielle sous vide, et un stade de préparation de particules; et la réaction de polymérisation comprend un stade de séchage et un stade de polymérisation à l'état solide.
- 30 3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le composé dicarboxylique est un acide dicarboxylique ; le stade d'estérification dicarboxylique est effectué à une température de réaction d'environ 240 à 290°C, à une pression au moins égale à la pression atmosphérique, et est terminé lorsque d'environ 90 à 95% de

l'acide dicarboxylique ont été estérifiés par le glycol; et le stade de polycondensation partielle sous vide est effectué à une température d'environ 260 à 290°C et à une pression de réaction au moins inférieure à la pression atmosphérique et est terminé lorsque le prépolymère de polyester a une viscosité intrinsèque d'environ 0,35 à 0,62 dl/g; le stade de séchage étant effectué à une température d'environ 140 à 180°C, pendant un laps de temps d'environ 30 minutes à 2 heures, le gaz de séchage étant choisi parmi l'air, l'argon, l'hélium, l'azote et leurs mélanges; la polymérisation à l'état solide étant effectuée à une température d'environ 200 à 240°C jusqu'à ce que le polyester polycondensé ait une viscosité intrinsèque d'au moins 70 dl/g, le gaz vecteur ayant un débit d'au moins 30 cm/minute et étant choisi parmi l'argon, l'hélium, l'azote et leurs mélanges;

obtenant ainsi un polyester polycondensé très pur ayant une masse moléculaire élevée à une vitesse de réaction moyenne améliorée dans une proportion de 25 à 75%.

20 4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que la pression inférieure à la pression atmosphérique atteint une pression inférieure à 1,0 mm de Hg;

la température de la réaction de polycondensation partielle est d'environ 270 à 285°C;

25 le gaz de séchage est de l'azote gazeux; et la température du stade de polymérisation à l'état solide est d'environ 220 à 230°C et le gaz vecteur est de l'azote gazeux.

30 5. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce qu'au stade de préparation des particules on divise le polyester prépolymère en particules cubiques de 3,2 mm de côté à des particules ne passant pas à travers un tamis mailles de 0,84 mm d'ouverture.

35 6. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que les particules de prépolymère ont une granulométrie comprise entre 3,32 et 1,39 mm.

7. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé

en ce que les particules de prépolymère ont une granulométrie comprise entre 2,36 et 1,65 mm.

8. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que le prépolymère de polyester est préparé par une 5 réaction en deux stades, le premier stade faisant réagir 1,0 mole d'acide dicarboxylique et environ 1,20 mole de glycol, ladite première réaction ayant lieu au cours du stade d'estérification dicarboxylique et le second stade faisant réagir de l'acide dicarboxylique d'appoint de 10 façon que le rapport molaire total glycol/acide dicarboxylique soit d'environ 1,02/1 à 1,15/1,0, ledit second stade ayant lieu au cours du stade d'estérification dicarboxylique.

9. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé 15 en ce que le prépolymère de polyester est préparé par une réaction en deux stades, le premier stade faisant réagir 1,0 mole d'acide dicarboxylique et environ 1,20 mole de glycol, ladite première réaction ayant lieu au cours du stade d'estérification dicarboxylique et le second stade 20 faisant réagir de l'acide dicarboxylique d'appoint de façon que le rapport molaire total glycol/acide dicarboxylique soit d'environ 1,02/1,0 à 1,15/1,0, ledit second stade ayant lieu après le stade d'estérification dicarboxylique et avant le stade de condensation partielle 25 sous vide.

10. Procédé suivant la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce qu'au second stade on ajoute suffisamment d'acide dicarboxylique d'appoint pour que le rapport molaire total glycol/acide dicarboxylique soit d'environ 30 1,03/1,0 à 1,10/1,0.

11. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce qu'en outre on prépare un résidu de prépolymère en faisant réagir 1,0 mole d'acide dicarboxylique et plus de 1,2 mole environ de glycol, la réaction de formation 35 du résidu ayant lieu avant le stade d'estérification dicarboxylique; et

on ajoute suffisamment d'acide dicarboxylique au

résidu pour faire passer le rapport molaire total glycol/acide dicarboxylique d'environ 1,02/1,0 à 1,15/1,0; et

on prépare le prépolymère de polyester au cours de la réaction de prépolymérisation en faisant réagir en présence dudit résidu 1,0 mole de composé dicarboxylique et d'environ 1,02 à 1,15 mole de glycol, la réaction ayant lieu au cours du stade d'estérification dicarboxylique.

12. Procédé suivant la revendication 11, caractérisé en ce que le prépolymère de polyester formé en présence du résidu fait réagir 1,0 mole d'acide dicarboxylique et d'environ 1,03 à 1,10 mole de glycol.

13. Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce que l'acide dicarboxylique est l'acide diméthyltérephthalique et le glycol est le 1,4-butane diol.

14. Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce que l'acide dicarboxylique est l'acide téraphthalique et le glycol est l'éthylène glycol.

15. Procédé suivant la revendication 11, caractérisé en ce que l'acide dicarboxylique est l'acide diméthyltérephthalique et le glycol est le 1,4-butane diol.

16. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que l'acide dicarboxylique est l'acide téraphthalique et le glycol est l'éthylène glycol.

25 17. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le composé dicarboxylique est un ester dicarboxylique;

30 le stade d'estérification dicarboxylique est effectué à une température de réaction d'environ 180 à 250°C, à la pression atmosphérique et est terminé lorsque d'environ 95 à 100% de l'ester dicarboxylique ont été échangés par le glycol;

35 le stade de polycondensation partielle sous vide est effectué à une température de réaction d'environ 260 °C à 290°C et à une pression au moins inférieure à la pression atmosphérique, et est terminé lorsque le prépolymère de polyester a une viscosité intrinsèque d'environ 0,35 à

0,62 dl/g;

le stade de séchage étant effectué à une température d'environ 140 à 180°C, pendant un laps de temps d'environ 30 minutes à 2 heures, et le gaz de séchage étant choisi parmi l'air, l'argon, l'hélium, l'azote et leurs mélanges;

la polymérisation à l'état solide étant effectuée à une température d'environ 200 à 240°C et jusqu'à ce que le polyester polycondensé ait une viscosité intrinsèque d'au moins 0,70 dl/g; le gaz vecteur ayant un débit d'au moins 30 cm/minute et étant choisi parmi l'argon, l'hélium, l'azote et leurs mélanges,

obtenant ainsi un polyester polycondensé très pur, ayant une masse moléculaire élevée, à une vitesse de réaction améliorée dans une proportion de 25 à 75%.

18. Procédé suivant la revendication 17, caractérisé en ce que la pression inférieure à la pression atmosphérique atteint une pression inférieure à 1,0 mm de Hg;

la température de la réaction de polycondensation partielle est d'environ 270 à 285°C;

le gaz de séchage est de l'azote gazeux; et

la température de la polymérisation à l'état solide est d'environ 220 à 230°C et le gaz vecteur est de l'azote gazeux.

19. Procédé suivant la revendication 17, caractérisé en ce que le prépolymère de polyester est préparé en deux stades: le premier stade faisant réagir 1,0 mole d'ester dicarboxylique et d'environ 1,70 à 2,20 moles de glycol, la réaction ayant lieu au cours du stade d'estérification dicarboxylique;

le second stade faisant réagir avec le produit du premier stade une quantité suffisante d'acide dicarboxylique pour obtenir un rapport molaire acide dicarboxylique/ester dicarboxylique d'environ 0,05/1,0 à 0,50/1,0, le second stade ayant lieu au cours du stade d'estérification dicarboxylique.

20. Procédé suivant la revendication 17, caractérisé en ce que le prépolymère de polyester est préparé en deux

stades: le premier stade faisant réagir 1,0 mole d'ester dicarboxylique et d'environ 1,70 à 2,20 moles de glycol, la réaction ayant lieu au cours du stade d'estérification dicarboxylique;

5 le second stade faisant réagir une quantité suffisante d'acide dicarboxylique pour obtenir un rapport molaire acide dicarboxylique/ester dicarboxylique d'environ 0,05/1;0 à 0,50/1,0, ledit second stade ayant lieu après le stade d'estérification dicarboxylique et avant
10 le stade de polycondensation partielle sous vide.

21. Procédé suivant la revendication 19 ou 20, caractérisé en ce que le rapport molaire acide dicarboxylique/ester dicarboxylique est d'environ 0,10/1,0 à 0,30/1;0.

22. Procédé suivant la revendication 21, caractérisé en ce que l'ester dicarboxylique est le diméthyl téraphthalate et le glycol est le 1,4-butane diol.

23. Procédé suivant la revendication 21, caractérisé en ce que l'ester dicarboxylique est le diméthyl téraphthalate et le glycol est l'éthylène glycol.

24. Procédé suivant la revendication 21, caractérisé en ce que l'acide dicarboxylique est l'acide téréphthalique.

25. Prépolymère de polyester ayant une teneur optimale en carboxyle, pour maximaliser une vitesse de réaction de polymérisation à l'état solide ultérieure, comprenant:

le produit de réaction d'un glycol et d'un composé dicarboxylique choisi parmi les acides dicarboxyliques et les esters dicarboxyliques, ledit produit de réaction ayant une viscosité intrinsèque d'environ 0,35 à 0,62 dl/g et ayant une teneur en groupes carboxyle terminaux représentant d'environ 18 à 40% des groupes terminaux totaux,

les acides dicarboxyliques étant choisis parmi les acides alcoyl dicarboxyliques contenant au total de 2 à 16 atomes de carbone et les acides aryl dicarboxyliques contenant au total de 8 à 16 atomes de carbone,

les esters dicarboxyliques étant choisis parmi les alcoyl esters en C₂ à C 20 et les esters aryl à

substitution alcoyle en C10 à C20,

le glycol étant choisi parmi les glycols en C2 à C10.

26. Prépolymère de polyester suivant la revendication 25, caractérisé en ce que le produit de réaction est formé par une réaction de prépolymérisation comprenant un stade d'estérification dicarboxylique, un stade de polycondensation partielle sous vide et un stade de préparation des particules.

27. Polyester prépolymère produit suivant la revendication 26, caractérisé en ce que le composé dicarboxylique est un acide dicarboxylique, et le stade d'estérification est effectué à une température de réaction d'environ 240 à 290°C et à une pression au moins égale à la pression atmosphérique, et est terminé lorsque d'environ 90 à 95% de l'acide dicarboxylique a été estérifié par le glycol, et la polycondensation partielle sous vide est effectuée à une température de réaction d'environ 260 à 290°C et à une pression de réaction au moins inférieure à la pression atmosphérique, et est terminée lorsque le prépolymère de polyester a une viscosité intrinsèque d'environ 0,35 à 0,62 dl/g.

28. Polyester prépolymère produit suivant la revendication 27, caractérisé en ce que la pression inférieure à la pression atmosphérique atteint une pression inférieure à 1,0 mm de Hg,

la température de la réaction de polycondensation partielle est d'environ 270 à 285°C;

le gaz de séchage est de l'azote gazeux; et

la température de la polymérisation à l'état solide est d'environ 220 à 230°C et le gaz vecteur est de l'azote gazeux.

29. Polyester prépolymère produit suivant la revendication 27, caractérisé en ce que le prépolymère de polyester est obtenu par une réaction en deux stades: le premier stade faisant réagir 1,0 mole d'acide dicarboxylique et environ 1,20 mole de glycol, ladite première réaction ayant lieu au cours du stade d'estérification dicarboxyli-

que et le second stade faisant réagir de l'acide dicarboxylique d'appoint de façon que le rapport molaire total glycol/acide dicarboxylique soit d'environ 1,02/1,0, à 1,15/1,0, le second stade ayant lieu au cours du stade 5 d'estérification dicarboxylique.

30. Polyester prépolymère produit suivant la revendication 27, caractérisé en ce que le prépolymère de polyester est obtenu par une réaction en deux stades: le premier stade faisant réagir 1,0 mole d'acide dicarboxylique et 10 plus d'environ 1,20 moles de glycol, ladite première réaction ayant lieu au cours du stade d'estérification dicarboxylique, et le second stade faisant réagir de l'acide dicarboxylique d'appoint de façon que le rapport molaire total glycol/acide dicarboxylique soit d'environ 1,02/1,0 15 à 1,15/1,0, le second stade ayant lieu au cours du stade d'estérification dicarboxylique.

31. Polyester prépolymère produit suivant la revendication 29 ou 30, caractérisé en ce que le second stade ajoute suffisamment d'acide dicarboxylique d'appoint 20 pour que le rapport molaire total glycol/acide dicarboxylique soit d'environ 1,03/1,0 à 1,10/1,0.

32. Polyester prépolymère produit suivant la revendication 27 suivant laquelle on a formé en outre un résidu de prépolymère en faisant réagir 1,0 mole d'acide dicarboxylique et environ 1,2 mole de glycol, la réaction de formation du résidu ayant lieu avant le stade d'estérification dicarboxylique; et

30 on ajoute suffisamment d'acide dicarboxylique au résidu pour faire passer le rapport molaire glycol/acide dicarboxylique d'environ 1,02/1,0 à 1,15/1,0; et

35 le prépolymère de polyester est obtenu par la réaction de prépolymérisation en faisant réagir en présence du résidu 1,0 mole de composé dicarboxylique et d'environ 1,02 à 1,15 mole du glycol, la réaction ayant lieu au cours du stade d'estérification dicarboxylique.

33. Prépolymère de polyester produit suivant la revendication 32, caractérisé en ce que le prépolymère de

polyester formé en présence du résidu fait réagir
1,0 mole d'acide dicarboxylique et d'environ 1,03 à 1,10
mole du glycol.

34. Prépolymère de polyester produit suivant la
5 revendication 31, caractérisé en ce que l'acide dicarboxy-
lique est l'acide diméthyltéraphthalique et le glycol est
le 1,4-butane-diol.

35. Prépolymère de polyester produit suivant la
revendication 31, caractérisé en ce que l'acide dicarboxy-
10 lique est l'acide téraphthalique et le glycol est l'éthylène
glycol.

36. Prépolymère de polyester produit suivant la
revendication 32, caractérisé en ce que l'acide dicarbo-
xylique est l'acide diméthyltéraphthalique et le glycol est
15 le 1,4-butane-diol.

37. Prépolymère de polyester produit suivant la re-
vendication 33, caractérisé en ce que l'acide dicarboxyli-
que est l'acide téraphthalique et le glycol est l'éthylène
glycol.

20 38. Prépolymère de polyester produit suivant la re-
vendication 26, caractérisé en ce que le composé dicarboxy-
lique est un ester dicarboxylique;

25 le stade d'estérification dicarboxylique est effectué
à une température de réaction d'environ 180 à 250°C et à
la pression atmosphérique et est terminé lorsque d'envi-
ron 95 à 100% de l'ester dicarboxylique ont été échangés
par le glycol;

30 le stade de polycondensation partielle sous vide est
effectué à une température de réaction d'environ 260 à
290°C et à une pression au moins inférieure à la pres-
sion atmosphérique et est terminé lorsque le prépolymère
de polyester a une viscosité intrinsèque d'environ 0,35 à
0,62 dl/g;

35 le stade de séchage est effectué à une température
d'environ 140 à 180°C, dure d'environ 30 minutes à 2 heu-
res, et le gaz de séchage est choisi parmi l'air, l'argon,
l'hélium, l'azote et leurs mélanges; et

la polymérisation à l'état solide est effectuée à une température d'environ 200 à 240°C et dure jusqu'à ce que le polyester polycondensé ait une viscosité intrinsèque d'au moins 0,70 dl/g, le gaz vecteur ayant un débit d'au moins 30 cm/minute et étant choisi parmi l'argon, l'hélium, l'azote et leurs mélanges.

39. Polyester prépolymère produit suivant la revendication 38, caractérisé en ce que la pression inférieure à la pression atmosphérique atteint 1,0 mm de Hg;

10 la température de la réaction de polycondensation partielle est d'environ 270 à 285°C;

le gaz de séchage est de l'azote; et

la température du stade de polymérisation à l'état solide est d'environ 220 à 230°C et le gaz vecteur est de l'azote gazeux.

40. Prépolymère de polyester produit suivant la revendication 38, caractérisé en ce que le prépolymère de polyester est formé en deux stades: le premier stade faisant réagir 1,0 mole d'ester dicarboxylique et d'environ 1,70 à 2,20 moles de glycol, la réaction ayant lieu au cours du stade d'estérification dicarboxylique;

25 le second stade faisant réagir avec le produit du premier stade suffisamment d'acide dicarboxylique pour obtenir un rapport molaire acide dicarboxylique/ester dicarboxylique d'environ 0,05/1,0 à 0,50/1,0, le second stade ayant lieu au cours du stade d'estérification dicarboxylique.

41. Prépolymère de polyester produit suivant la revendication 38, caractérisé en ce que le prépolymère de polyester est préparé en deux stades: le premier stade faisant réagir 1,0 mole d'ester dicarboxylique et d'environ 1,70 à 2,20 moles de glycol, la réaction ayant lieu au cours du stade d'estérification dicarboxylique;

35 le second stade faisant réagir suffisamment d'acide dicarboxylique pour obtenir un rapport molaire acide dicarboxylique/ester dicarboxylique d'environ 0,05/1,0 à 0,50/1,0, le second stade ayant lieu après le stade d'esté-

rification dicarboxylique et avant le stade de polycondensation partielle sous vide.

42. Prépolymère de polyester produit suivant la revendication 37 ou 38, caractérisé en ce que le rapport molaire acide dicarboxylique/ester dicarboxylique est d'environ 0,10/1,0 à 0,30/1,0.

43. Prépolymère de polyester produit suivant la revendication 42, caractérisé en ce que l'ester dicarboxylique est le diméthyl téréphthalate et le glycol est le 1,4-butane-diol.

44. Prépolymère de polyester produit suivant la revendication 42, caractérisé en ce que l'ester dicarboxylique est le diméthyl téréphthalate et le glycol est l'éthylène glycol.

45. Prépolymère de polyester produit suivant la revendication 42, caractérisé en ce que l'acide dicarboxylique est l'acide téréphthalique.

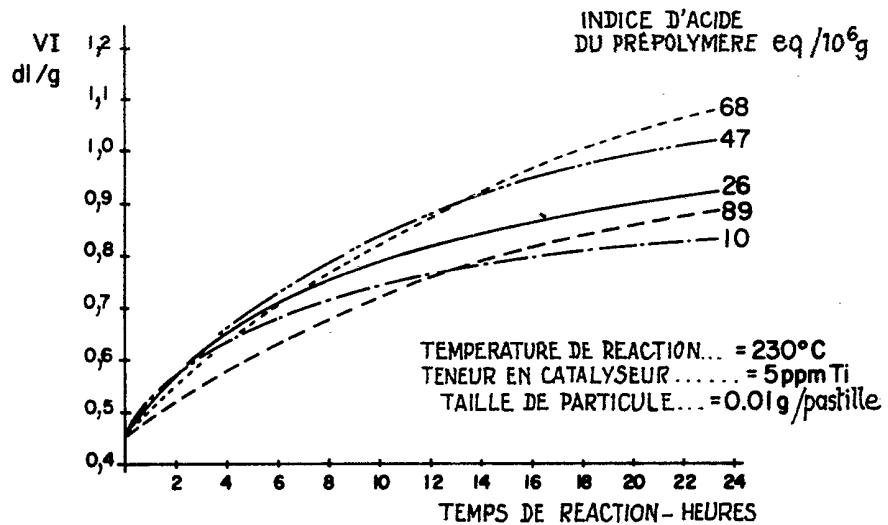


FIG - 1

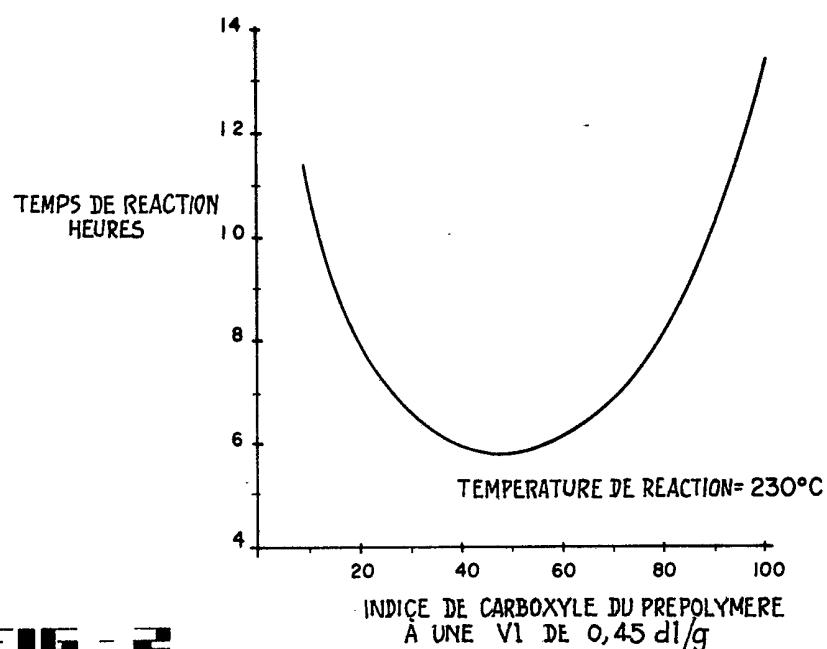


FIG - 2