

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 27856 A1** (51) Cl. internationale : **C08G 63/78**
(43) Date de publication : **03.04.2006**

(21) N° Dépôt : **28654**

(22) Date de Dépôt : **12.12.2005**

(30) Données de Priorité : **15.05.2003 DE 103 22 099.2**

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/EP2004/005060 12.05.2004**

(71) Demandeur(s) : **ADVANS A B.V., KRUISWEG 829 NL-2132 NG HOOFFDORP (NL)**

(72) Inventeur(s) : **Schoennagel, Matthias ; Witschas, Michael ; Turan, Ahmet Celalettin**

(74) Mandataire : **ABU-GHAZALEH INTELLECTUAL PROPERTY (TMP AGENTS)**

(54) Titre : **CATALYSEUR DE POLYMERISATION DESTINE A LA PREPARATION DE POLYESTERS, PREPARATION DE POLYTEREPHTHALATE D'ETHYLENE ET UTILISATION DE CE CATALYSEUR DE POLYMERISATION**

(57) Abrégé : L'invention concerne un catalyseur de polymérisation destiné à la préparation de polyesters. Ce catalyseur contient, comme premier composant, un hydroxyde d'aluminium et/ou un acétate d'aluminium et, comme deuxième composant, au moins un ester phosphorique ou phosphonique. L'invention concerne également un procédé de polymérisation permettant de préparer du polytéraphthalate d'éthylène à partir de téraphthalate de diméthyle et d'éthylèneglycol ou d'acide téraphthalique et d'éthylèneglycol respectivement par transestérification et polycondensation. L'invention concerne également l'utilisation d'hydroxyde d'aluminium et/ou d'acétate d'aluminium en association avec au moins un ester phosphorique ou phosphonique comme catalyseur de polymérisation lors de la préparation de polyesters par polycondensation ou transestérification.

ABREGE

L'invention concerne un catalyseur de polymérisation destiné à la préparation de polyesters. Ce catalyseur contient, comme premier composant, un hydroxyde d'aluminium et/ou un acétate d'aluminium et, comme deuxième composant, au moins un ester phosphorique ou phosphonique. L'invention concerne également un procédé de polymérisation permettant de préparer du polytéraphthalate d'éthylène à partir de téraphthalate de diméthyle et d'éthylèneglycol ou d'acide téraphthalique et d'éthylèneglycol respectivement par transestérification et polycondensation. L'invention concerne également l'utilisation d'hydroxyde d'aluminium et/ou d'acétate d'aluminium en association avec au moins un ester phosphorique ou phosphonique comme catalyseur de polymérisation lors de la préparation de polyesters par polycondensation ou transestérification.

WO2004/101645

PCT/EP2004/005060

**CATALYSEUR DE POLYMERISATION DESTINE A LA PREPARATION DE POLYESTERS,
PREPARATION DE POLYTÉREPHTHALATE D'ÉTHYLENE ET UTILISATION DE CE
CATALYSEUR DE POLYMERISATION**

L'invention touche à un catalyseur de polymérisation destiné à la préparation des polyesters, particulièrement le téréphthalate de polyéthylène.

Les polyesters linéaires peuvent être préparés par la polymérisation de condensation entre des acides dicarboxyliques ou leurs dérivés fonctionnels comme les anhydrides et les chlorures d'une part et les diols de l'autre part. Tandis que les polyesters linéaires des acides dicarboxyliques aliphatiques ne peuvent être utilisés directement en raison de leur basse gamme de ramollissement, les polyesters linéaires d'acide téréphthalique ont réalisé l'immense signification commerciale comme fibres de textile ou matériaux de moulage. De ces polyesters d'acide téréphthalique, le téréphthalate de polyéthylène est le plus important.

Le téréphthalate de polyéthylène peut être préparé par une polycondensation d'acide téréphthalique et de l'éthylène glycol.

La polycondensation est effectuée en deux étapes. Dans la première étape, l'acide téréphthalique est estérifié avec un excès de glycol à 190-280°C sous l'azote. L'estér de glycol est formé comme intermédiaire. Dans la deuxième étape, une condensation est effectuée à une pression réduite et à une température de 290°C par exemple en présence d'un catalyseur d'oxyde de métal. L'excès de glycol libéré pendant le processus est distillé. La masse visqueuse de condensation est réduite en vue de l'accomplissement de la viscosité désirée, refroidie dans l'eau et enlevée. Le polytéréphthalate d'éthylène se compose des molécules à chaînes ayant une masse molaire de 15 000 à 30 000 g/mol. Ils sont partiellement cristallins, et le téréphthalate de polyéthylène peut atteindre une cristallinité de 30% à 40%. En raison de son taux inférieur de cristallisation, il peut également être mis dans un degré amorphe, par le trempage. Aussi bien que de l'acide téréphthalique et le éthylène glycol, le téréphthalate de polyéthylène peut également être préparé par la transestérification du téréphthalate di-méthylique et du d'éthylène glycol.

US-A-5 674 801 révèle un procédé de réalisation du polytéréphthalate d'éthylène en utilisant un catalyseur de polymérisation comportant un sel de cobalt en association avec le chlorure d'aluminium, l'hydroxyde d'aluminium, l'acétate d'aluminium ou le hydroxychlorure d'aluminium.

Le téréphthalate de polyéthylène de grand poids moléculaire a souvent une couleur indésirable due à la présence des résidus de catalyseur de la fabrication de l'acide téréphthalique. Ces résidus de catalyseur incluent le manganèse, le zinc, le fer et le molybdène. Le brevet US-A-5 674 801 décrit la séquestration des résidus de catalyseur en métal avec de l'acide phosphorique pour obtenir un produit final qui est idéalement incolore ou blanc. Il

WO2004/101645

PCT/EP2004/005060

est généralement connu que beaucoup de métaux combinent avec de l'acide phosphorique dans un milieu fortement acide pour former des hétéropolyacides. On estime que la séquestration des impuretés en métal par l'acide phosphorique est basée sur cette réaction. L'inconvénient est l'utilisation de l'acide phosphorique, qui est un acide fort et très agressif.

L'objectif de la présente invention est de fournir un catalyseur de polymérisation pour préparer des polyesters et un procédé de polymérisation pour préparer le téréphtalate de polyéthylène au moyen duquel il serait possible de préparer des polyesters et du téréphtalate de polyéthylène en particulier ne montrant aucune couleur gênante et soit plutôt incolore ou blanc. L'utilisation des acides agressifs sera évitée. Un autre objectif de la présente invention est la réalisation des polyesters avec des niveaux inférieurs en glycol de diéthylène et des groupes carboxyliques dans le polymère et qui, en outre, possèdent un très bon filage, ne laissant aucun dépôt aux filières, et une bonne stabilité thermique.

Ces objectifs sont réalisés par un catalyseur de polymérisation du type mentionnée au début qui contient l'hydroxyde d'aluminium et/ou l'acétate d'aluminium en tant qu'un premier composant et au moins un ester phosphorique ou phosphonique comme deuxième composant. Des composés d'aluminium mentionnés, l'hydroxyde d'aluminium est préférable en raison de sa basse toxicité et en raison de sa compatibilité environnementale.

Les deux composants du catalyseur de polymérisation selon l'invention peuvent être présent comme mixture. Cependant, pour permettre au catalyseur de polymérisation d'être utilisé avec flexibilité, il est avantageux de séparer les premiers et deuxièmes composants dans l'espace et former un kit. Dans ce cas, les composants peuvent être mélangés selon les proportions de mélange désirées directement avant l'emploi ou être ajoutés au groupe de polymérisation en succession au cours de la préparation d'un polyester.

Les deuxièmes composants d'une importance particulière ont été déterminés comme phosphate tri éthylique et phosphonoacetate tri éthylique. Il s'est avéré que ces composés sont les meilleurs agents complexes pour les métaux gênants.

De façon avantageuse, le premier composant et/ou le deuxième composant sont présents comme suspension ou solution dans le mono glycol ou le glycol de diéthylène. Ceci facilite la manipulation du catalyseur. Etant donné que l'éthylène glycol est un composant diol important pour la préparation des polyesters, l'utilisation de ce diol comme milieu de suspension ou de solution obvie à l'utilisation d'autres dissolvants qui devraient plus tard être enlevés du système.

L'invention fournit également un procédé de polymérisation pour préparer le téréphtalate de polyéthylène à partir du téréphtalate de diméthyle et de l'éthylène glycol et l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol par la transestérification et la polycondensation respectivement. Selon l'invention, la réaction des produits de

WO2004/101645

PCT/EP2004/005060

départ est effectuée en présence de l'hydroxyde d'aluminium et/ou de l'acétate d'aluminium et d'au moins un ester phosphorique ou phosphonique.

L'hydroxyde d'aluminium et/ou l'acétate d'aluminium est utilisé dans une concentration de 50 à 3 500 ppm et de préférence de 1 000 à 2 500 selon le produit final de téréphthalate de polyéthylène. Une concentration de moins de 50 ppm n'est pas suffisamment efficace, et une concentration de plus de 3 500 ppm n'est pas nécessaire parce qu'elle ne rapporte aucun autre avantage.

De façon avantageuse, dans le processus selon l'invention, les esters phosphoriques et phosphoniques utilisés sont le phosphate triéthylique et le phosphonoacetate triéthylique respectivement.

La concentration du phosphate triéthylique et/ou du phosphonoacetate triéthylique est 5 à 150 ppm selon le téréphthalate de polyéthylène à préparer. Dans le procédé de polymérisation selon l'invention, l'hydroxyde d'aluminium et/ou l'acétate d'aluminium est ajouté à la mixture de la réaction comme suspension de 5 à de 50% en éthylène glycol avant le début de la réaction, et la réaction des produits de départ est effectuée à une température de 270 à 300°C à une pression de 13 332 Pa. Ces conditions donnent des taux favorables de réaction.

Lorsque le téréphthalate de polyéthylène est préparé par la polycondensation directe de l'acide téréphthalique et de l'éthylène glycol, le phosphate tri éthylique et/ou le phosphonoacetate tri éthylique sont ajoutés pendant l'estérification. Lorsque, d'autre part, le téréphthalate de polyéthylène est préparé par une transestérification de téréphthalate de diméthyle et l'éthylène glycol, le phosphate tri éthylique et/ou le phosphonoacetate tri éthylique ne sont ajoutés qu'après la transestérification.

L'invention prévoit également l'utilisation de l'hydroxyde d'aluminium et/ou de l'acétate d'aluminium en association avec au moins un ester phosphorique ou phosphonique comme catalyseur de polymérisation dans la préparation des polyesters par la polycondensation ou la transestérification.

L'utilisation du catalyseur de polymérisation selon l'invention et le procédé de polymérisation selon l'invention permettent de préparer les polyesters et les polytéréphthalates d'éthylène incolores ou blanc, avec un niveau inférieur de glycol de diéthylène et des groupes carboxyliques dans le polymère, sans utilisation d'acide phosphorique agressif. Les produits possèdent une très bonne filature, ne laissant aucun dépôt aux filières, et une bonne stabilité thermique. L'invention sera décrite plus amplement par les exemples d'illustration suivants :

1. Exemple comparatif : le processus standard avec du trioxyde d'antimoine et H_3PO_4

Le téréphthalate de diméthyle (DMT) est alimenté à 4 770 kg/h au plat 15 d'une colonne de transestérification de 23 plats. Le Monoéthylène

WO2004/101645

PCT/EP2004/005060

glycol (MEG) est alimenté à 2 950 kg/h sur le plat 18. En même temps que le monoethylene glycol, 2.21 kg/h du manganèse $(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ sous la forme dissoute sont alimentés comme catalyseur de transestérification.

La colonne est chauffée à l'aide d'un réchauffeur en utilisant un fluide de transfert thermique (Dowtherm® marque déposée par Dow Chemical Co.). DMT et MEG réagissent à une température élevée sous l'influence du catalyseur pour former le monomère et le méthanol à une température inférieure à $242 \pm 2^\circ\text{C}$. Le méthanol est condensé au dessus de la colonne et en partie chauffé au reflux à la colonne afin de contrôler la température.

Le fond de la colonne de transestérification est alimenté avec 140 kg/h de trioxyde d'antimoine dissous en MEG comme catalyseur de polymérisation. Ce taux correspond à 3.35 kg/h de Sb_2O_3 .

Le monomère produit au fond est alors transféré par la ligne de monomère en colonne de prépolymérisation. 6.0 l/h de 10% d'acide phosphorique en MEG, correspondant à 0.714 kg/h de H_3PO_4 , est injectée dans la ligne de monomère pour désactiver l'acétate de manganèse. En outre, 54 l/h de 20% d'une suspension TiO_2 en MEG, correspondant à 13.8 kg/h de TiO_2 , est injectée dans la ligne de monomère en tant que délustrant. Les deux substances sont soumises à un mélange intensif avec le monomère.

Le monomère commence à polymériser dans la colonne de prépolymérisation de 16 plats à 292°C sous l'influence du trioxyde d'antimoine, le chauffage est fait par un réchauffeur au moyen d'un fluide de transfert thermique (Dowtherm) et un vide à 2 133.12 Pa. 95% du MEG libéré au cours de cette réaction est condensé au dessus de la colonne de prépolymérisation et retiré du processus.

Le pré polymère passe alors par différence de pesanteur et de pression par une ligne de siphonage dans une bouilloire disposée horizontalement équipée d'un agitateur se composant d'une multiplicité de disques. Le pré polymère est alors polymérisé à 295°C et à 266.64 Pa à la viscosité désirée (= poids moléculaire de moyenne) par davantage de retrait de MEG. La viscosité est ajustée par le control sous vide à un NLRV de 22.5, correspondant à un IV (viscosité intrinsèque) de 0.65 environ.

NLRV, une mesure de viscosité relative, est le rapport à 25°C des temps d'écoulement dans un viscosimètre capillaire pour le dissolvant pur et une solution. La solution est 4.75 de poids % du polymère dans le dissolvant. Le dissolvant est hexafluoroisopropanol.

Le polymère tout préparé est pompé par la suite à 4 788 kg/h dans une machine à filer et à 290°C par des plats de filière pour former la fibre de 15 dtex ayant une teneur simple en vide de trou de 20% et l'air atteint moins de 50°C .

Ensuite, les filaments sont humidifiés à 6.1dtex, sertis par replis, détendus, coupés et emballés.

WO2004/101645

PCT/EP2004/005060

2. L'exemple inventif avec de l'Al (OH)₃ et phosphonoacetate triéthyle (TEPA)

Le processus standard avec du trioxyde d'antimoine et le H₃PO₄ est répété dans le même équipement et dans les mêmes conditions de fonctionnement sauf que l'addition du trioxyde d'antimoine et du H₃PO₄ est omise.

Au contraire, 6.0 kg/h de 30% TEPA en MEG, correspondant à 1.8 kg/h de TEPA, est ajouté au fond de la colonne de transestérification.

Pour préparer la mixture, le TEPA avec une pureté au moins de 98% et un nombre acide maximum de 2. 0 magnésiums de KOH/g ont été ajoutés à une température ambiante à la quantité appropriée de MEG avec agitation.

70 kg/h d'une suspension de 20% d'Al (OH)₃ en MEG, correspondant à 14 kg/h d'Al (OH)₃, sont injectés dans la ligne de monomère.

Pour préparer la mixture, Al (OH)₃ avec une pureté au moins de 99%, une teneur en eau de maximum 0. 35%, un maximum de 0. 25% de Na₂O₅ soluble et d'une dimension particulaire moyenne de 0.25 P.M. a été additionné à la quantité appropriée de MEG à une température ambiante avec agitation.

3. Le Tableau comparant l'exemple standard et inventif :

Paramètre	standard	invention
As-Spun couleur de fibre		
Colorimètre Minolta		
Couleur L, exclus	86.5	88.5
Couleur B, exclus	6.4	6.8
Couleur A, exclus	0.7	0.0
Analyse sur le polymère		
Mn en ppm	114	111
P en ppm	38	40
Sb en ppm	269	16*
Al (OH) ₃ en ppm	10*	3 053
TiO ₂ en %	0.289	0.288
DEG en %	0.63	0.64
Fibre retirée (fiberstill)		
Poids initial en cm	10.0	10.3
Poids de support en cm	2.1	2.2
Ténacité en cN/dtex	2.6	2.9
Elongation en %	30	31

* La limite de détection d'analyseur de rayon X utilisée.

Le matériel selon l'invention n'a montré aucun affaiblissement pendant le filage (des échecs de pression ou de position de charge). Aucunes particules de Al (OH)₃ n'étaient détectables dans la section transversale de fibre.

REVENDICATIONS

1. Catalyseur de polymérisation pour réaliser des polyesters, contenant l'hydroxyde d'aluminium et/ou l'acétate d'aluminium en tant qu'un premier composant et au moins un ester phosphorique ou phosphonique comme deuxième composant.
2. Le catalyseur de polymérisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que les premiers et deuxièmes composants sont séparés dans l'espace et forment un kit.
3. Le catalyseur de polymérisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le deuxième composant est phosphate triéthylique ou phosphonoacétate triéthylique.
4. Le catalyseur de polymérisation selon la revendication 1-3, caractérisée en ce que le premier composant et/ou le deuxième composant sont présents comme suspension ou solution dans le monoglycol ou le glycol de diéthylène.
5. Le procédé de polymérisation pour préparer le téréphtalate de polyéthylène à partir du téréphtalate de diméthyle et l'éthylène glycol ou de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol par la transestérification et la polycondensation respectivement, caractérisé en ce que la réaction des produits de départ est faite en présence de l'hydroxyde d'aluminium et/ou de l'acétate d'aluminium et au moins d'un ester phosphorique ou phosphonique.
6. Le processus selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'hydroxyde d'aluminium et/ou l'acétate d'aluminium est utilisé dans une concentration de 50 à 3 500 ppm selon le téréphtalate de polyéthylène.
7. Le processus selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que les esters phosphoriques et phosphoniques utilisés sont le phosphate triéthylique et le phosphonoacétate triéthylique respectivement.
8. Le processus selon la revendication 7, caractérisée en ce que le phosphate triéthylique et/ou le phosphonoacétate triéthylique sont utilisés dans une concentration de 5 à 150 ppm selon le téréphtalate de polyéthylène.
9. Le processus selon la revendication 5 à 8, caractérisé en ce que l'hydroxyde d'aluminium et/ou l'acétate d'aluminium est ajouté à la mixture de la réaction comme suspension de 5 à de 50% en éthylène de glycol avant le début de la réaction, et la réaction des produits de départ est effectuée à une température de 270 à 300°C à une pression de 13 332 Pa.
10. Le processus selon la revendication 5 à 9, caractérisé en ce que le phosphate triéthylique et/ou le phosphonoacétate triéthylique sont ajoutés avant, pendant ou après l'estérification dans le cas de polycondensation de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol et après la transestérification pour le cas de la transestérification du téréphtalate de diméthyle et de l'éthylène glycol.

WO2004/101645

PCT/EP2004/005060

11. Utilisation d'hydroxyde d'aluminium et/ou d'acétate d'aluminium en association avec au moins un ester phosphorique ou phosphonique comme catalyseur de polymérisation dans la préparation des polyesters par la polycondensation ou la transestérification.