

17 1120

P. 4:316 :

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

82.080

29 SEP. 1945

29



171120

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de THE CALICO PRINTERS' ASSOCIATION LIMITED, entidad británica, establecida en St. Jame's Buildings, Oxford Street, Manchester, INGLATERRA, por:

"MEJORAS EN LA FABRICACION DE PRODUCTOS SINTÉTICOS".

Este invento se refiere a productos sintéticos que tienen propiedades raras y valiosas y a filamentos, fibras y similares producidos de los mismos.

Los ésteres altamente poliméricos del ácido ftálico y los glicoles, por ejemplo, el etilenglicol, el trimetilenglicol, el hexametilenglicol y el dexametilenglicol,



17 1120

son bien conocidos, y se han empleado, por ejemplo, en la fabricación de pinturas y barnices. Estos ésteres varían de carácter, según el glicol particular empleado en la esterificación, pero sin excepción son sustancias amorfos, con bajo punto de reblandecimiento y sin punto de fusión definido. No pueden formarse en filamentos que tengan resistencia o flexibilidad aprovechables, son libremente solubles en muchos disolventes orgánicos, y son fácilmente hidrolizados por ácidos alcalis.

Son también conocidos los poliésteres sintéticos de condensación lineal derivados de glicoles y ácidos dibásicos, y capaces de ser estirados en fibras resistentes y flexibles que muestran, por diagramas de rayos X características, orientación a lo largo del eje de la fibras. Sin embargo, aunque los poliésteres lineales descritos hasta ahora pueden suministrar fibras fuertes, flexibles, y muy orientadas, adolecen del defecto de su bajo punto de fusión y de su considerable solubilidad en una diversidad de disolventes orgánicos, y no son aprovechables en el campo textil.

Este invento tiene como objeto ofrecer ésteres altamente poliméricos, lineales, nuevos y útiles que tienen propiedades valiosas; incluyendo la de poder ser moldeados en filamentos, fibras y similares útiles, y que tienen altos puntos de fusión y un bajo grado de solubilidad en disolventes orgánicos. Otro objeto es ofrecer nuevos y útiles filamentos y fibras sintéticas. Otros objetos aparecerán más adelante.

Los productos sintéticos según el presente invento son ésteres altamente polimerizados, de elevado punto de fu-



29

sión, difícilmente solubles, usualmente microcristalinos, extraíbles en frío y lineales, del ácido tereftálico y glicoles de la serie HO(CH₂)_nOH, donde -n- es un entero comprendido entre 2 y 10.

5

Las fibras y similares, según el invento, se forman por estirado en frío de dichos productos sintéticos y muestran una orientación molecular a lo largo del eje de la fibra por diagramas de rayos X característicos.

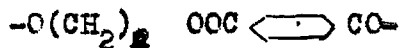
10

Aunque pueden obtenerse productos sintéticos según este invento partiendo de polimetilenglicoles que tienen de 2 a 10 grupos de metileno, esto es, de etilenglicol, de trimetilenglicol, de tetrametilenglicol, de pentametilenglicol, de hexametilenglicol, de heptametilenglicol, de octametilenglicol, de nonametilenglicol y de decaetilenglicol, es ventajoso usar glicoles que tengan de 2 a 4 grupos metilénicos, ya que los mismos dan ésteres altamente polimerizados con puntos de fusión muy elevados, y de dichos glicoles, el etilenglicol, HO(CH₂)₂OH, es preferido por razones de coste y disponibilidad. Si se quiere pueden usarse mezclas de los glicoles.

15

20

Los productos sintéticos según el invento son, pues, tereftalatos polimetilénicos altamente poliméricos; son lineales en su estructura con unidades estructurales recurrentes de la fórmula general



25

donde -n- es un entero mayor de 1 pero que no excede de 10.

Los productos altamente poliméricos según el invento, pueden hacerse calentando glicoles de las series HO(CH₂)_nOH, donde -n- es un entero comprendido entre 2 y 10, con ácido ter-



17 1120

5 reftálico o con ésteres u otros cuerpos de ácido tereftálico que pueden reaccionar con dichos glicoles para formar ésteres glicólicos, calentándose los productos de reacción a temperaturas superiores a sus puntos de fusión hasta obtener ésteres altamente poliméricos que tiene propiedades de estirado en frío.

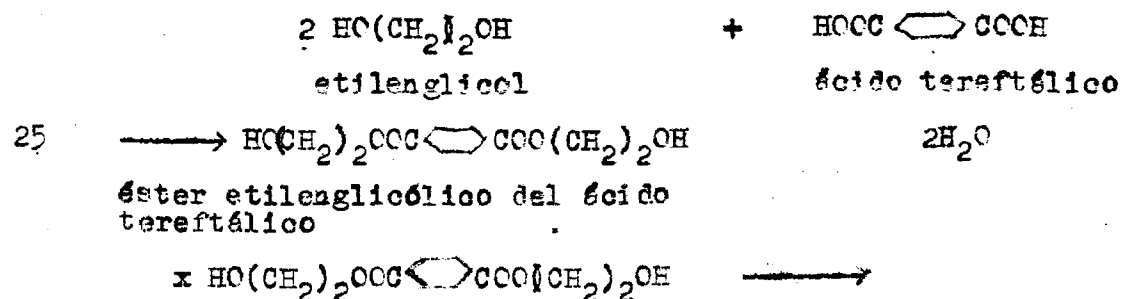
10 Los tereftalatos polimetilénicos altamente poliméricos del invento pueden hacerse calentando una mezcla de ácido tereftálico y un glicol de la serie $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, donde n es un entero comprendido entre 2 y 10, en el cual aproximadamente por lo menos una proporción molecular del glicol está presente con relación al ácido tereftálico. Con preferencia se emplean mayores proporciones de glicol con relación al ácido, por ejemplo, cuatro o cinco proporciones moleculares del glicol por proporción molecular del ácido tereftálico, y ^{que} usando estas proporciones se hace que la esterificación inicial ^{lugar} tenga/mucho más rápidamente. Durante el calentamiento, la temperatura se aproxima ventajosamente al punto de ebullición del glicol. Pueden añadirse catalizadores esterificantes 15 conocidos, tales como el cloruro de hidrógeno, el ácido p-tolueno-sulfónico o el ácido canforsulfónico, para acelerar esta parte de la reacción, pero la esterificación se realiza también satisfactoriamente en ausencia de estos catalizadores. Una vez que todo el ácido ha reaccionado con el glicol, se 20 aumenta la temperatura, se separa de la mezcla de reacción el exceso del glicol presente, por destilación usualmente a presión reducida, y el residuo se sigue calentando por encima de su punto de fusión. Se libera glicol durante este proceso.



17 1120

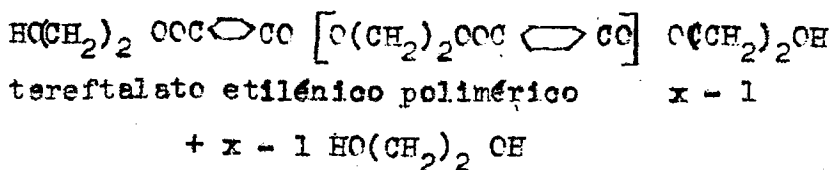
de calentamiento y el punto de fusión y la viscosidad de la mezcla de reacción aumentan gradualmente. El calentamiento se realiza hasta obtener un producto con propiedades de estirado en frío, es decir, hasta que los filamentos formados de la fusión tienen la propiedad de estirarse en frío. El calentamiento puede efectuarse a presiones atmosférica o subatmosférica, y debe tener lugar en una atmósfera inerte, esto es, en ausencia de un gas que contenga oxígeno. Por ejemplo, una corriente de un gas inerte, tal como nitrógeno o hidrógeno, se hace pasar en burbujas por la masa fundida, o se introduce en éste por un capilar una pequeña cantidad de un gas inerte. Cualquier gas inerte puede ser empleado.

Las reacciones que tiene lugar son en primer término la esterificación del ácido tereftálico con el glicol y la formación del éster glicólico apropiado del ácido tereftálico, y en segundo lugar la formación de este éster de tereftálatos, polimetilénicos poliméricos de creciente peso molecular hasta el periodo en que se obtiene un producto que, partiendo de la fusión puede ser formado en filamentos que se pueden estirar en frío. Cuando se usa un gran exceso de etilenglicol, en relación con el ácido tereftálico, las reacciones que sobrevienen pueden representarse gráficamente como sigue:





17 1120



Es evidente que la primera de las reacciones citadas supone la interacción de por lo menos dos proporciones moleculares del glicol por proporción molecular del ácido. Se observará por las ecuaciones anteriores que se libera glicol a medida que avanza la condensación. Claro es que este glicol debe extraerse de la zona de reacción.

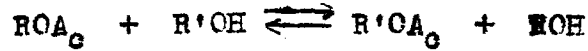
Alternativamente, los tereftalatos polimetilénicos altamente poliméricos de este invento pueden hacerse calentando cuerpos de ácido tereftálico, tales como derivados del ácido tereftálico formadores de ésteres con glicoles de las series $\text{HO}(\text{CH}_2)_n \text{OH}$, donde n es un entero comprendido entre 2 y 10. Derivados adecuados formadores de ésteres son los ésteres alifáticos o aromáticos del ácido tereftálico, por ejemplo, ésteres alcoólicos de baja molécula tales como los tereftalatos metílico, etílico, propílico, butílico, amílico, hexílico y heptílico y ésteres arílicos tales como los de fenol, cresoles y otros homólogos. La reacción que tiene lugar es una reacción de intercambio de ésteres. En la práctica se prefiere usar los tereftalatos metílico o etílico, ya que son baratos y son de los que se dispone más fácilmente. Pueden usarse otros cuerpos del ácido tereftálicos capaces de formar tereftalatos en las condiciones de la reacción, tales como los bihalogenuros del ácido tereftálico, incluyendo el bicloruro, el dibromuro y el diyoduro, pero de éstos es preferido el bicloruro por motivos de coste y disponibilidad.

29 S



17 1120

Las reacciones de intercambio de ésteres son reacciones reversibles y pueden representarse por la siguiente ecuación:



5

10

Un factor que desplaza el equilibrio en la dirección requerida es la presencia de un exceso del alcohol desplazante; en la práctica, la operación se efectúa también en condiciones tales que el alcohol desplazado puede separarse por destilación, usando un alcohol desplazante que tenga un punto de ebullición apreciablemente más alto que el alcohol a desplazar: esto implica emplear temperaturas de reacción por debajo del punto de ebullición del alcohol desplazante, pero muy superiores a las del alcohol a desplazar.

15

20

Así, al llegar a cabo la reacción de intercambio de ésteres para producir los ésteres poliméricos del invento, debe usarse por lo menos una proporción molecular del glicol por cada proporción molecular del tereftalato, siendo preferibles proporciones mayores. En general basta un exceso como de un 50 %, pero si se quiere pueden emplearse proporciones aún mayores.

25

Es deseable emplear un éster del ácido tereftálico formado de un alcohol o fenol con un punto de ebullición lo bastante más bajo que el del glicol a emplear para que el primero pueda ser fácilmente separado por destilación de la zona de reacción. Pero, como se ha dicho antes, es preferible usar los ésteres metílico o etílico, y estos ésteres se forman de alcoholes que, por sus puntos de ebullición relativamente bajos, se separan fácilmente por destilación de los



17 1120

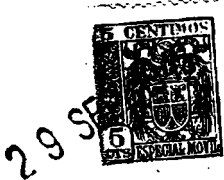
29

glicoles a usar para este invento.

5 El calentamiento para efectuar la reacción de intercambio de ésteres según este invento debe hacerse por encima del punto de fusión de la mezcla de reacción y del punto de ebullición del alcohol o fenol a desplazar, pero no considerablemente sobre el punto de ebullición del glicol; son ventajosas las temperaturas que se acercan al punto de ebullición del glicol. El calentamiento debe efectuarse en condiciones tales que el alcohol o fenol desplazados puedan separarse de la zona de reacción, usualmente por medio del equipo de destilación habitual. El calentamiento se realiza usualmente a presión atmosférica, pero si se quiere pueden emplearse otras más altas o más bajas. Con preferencia se realiza el calentamiento en una atmósfera inerte, por ejemplo, en presencia de un gas inerte, tal como nitrógeno o hidrógeno. El calentamiento se continua hasta que cesa la destilación del alcohol o fenol desplazados, periodo en el cual puede suponerse completo el intercambio de ésteres.

15
20 Cuando se usa el procedimiento de intercambio de ésteres, el tiempo necesario para formar los tereftalatos glicólicos puede acortarse considerablemente en comparación con el procedimiento directo, esto es, del mismo ácido tereftálico y un glicol.

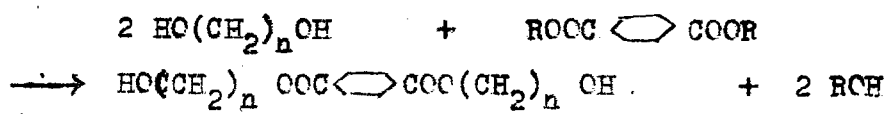
25 La reacción entre los bihalogenuros del ácido tereftálico y los glicoles se realiza mejor en presencia de un diluyente, por ejemplo, un disolvente orgánico inerte, tal como cloroformo o tetraclorometano y en presencia de una base, usualmente una base orgánica terciaria, tal como piridina,



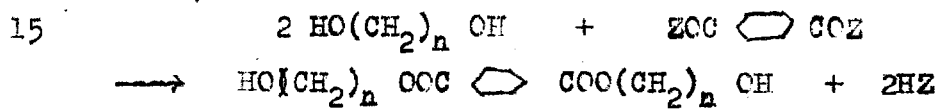
17 1120

N-metil-piperidina, N-dimetil-anilina o N-dietil-anilina.
En este procedimiento puede usarse cualquier disolvente orgánico inerte.

5 La reacción inicial implicada en la producción de los tereftalatos polimetilénicos poliméricos del invento por el procedimiento de intercambio de ésteres, se representa gráficamente a continuación:



10 Análogamente, la producción de los tereftalatos polimetilénicos poliméricos de este invento partiendo de bihalogenuros de ácido tereftálico implica inicialmente la producción de ésteres glicólicos del ácido tereftálico, como se representa gráficamente a continuación:

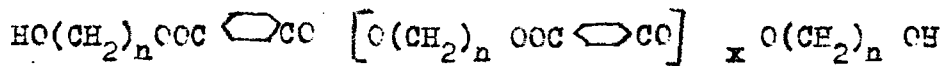


En las ecuaciones anteriores R representa un residuo alcohólico o arílico, Z representa un halógeno y -n- es un entero entre 2 y 10. Un examen de estas ecuaciones mostró que si los productos de las reacciones iniciales tienen que ser los diésteres de los glicoles usados, entonces por lo menos se necesitan dos proporciones moleculares del glicol por cada proporción molecular del ácido tereftálico. Si, como puede ocurrir, se emplean proporciones menores de los glicoles, entonces los productos de la reacción inicial consistirán en varios tereftalatos polimetilénicos poliméricos de bajo peso molecular, o los comprenderán, y así, los productos de la reacción de intercambio de ésteres son más exp-



17 1120

29
tamente representados como mezclas de productos de la fórmula:



5 donde -n- tiene su significación anterior y -x- es cero o un entero pequeño.

La reacción de intercambio de ésteres se realiza ventajosamente en presencia de catalizadores de dicho intercambio. Si no existe un catalizador presente la reacción se desarrolla con gran lentitud. Catalizadores de intercambio de ésteres que se han probado y resultado adecuados en grado variable son litio, sodio, potasio, calcio, berilio, magnesio, cinc, cadmio, aluminio, cromo, molibdeno, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, plata, mercurio, estaño, plomo, bismuto, antimonio, platino y paladio. Algunos de estos, tales como sodio, litio, potasio, calcio, magnesio, cinc, cadmio, manganeso, hierro, níquel, cobalto, estaño, plomo y bismuto han resultado ser eficaces catalizadores de intercambio de ésteres cuando se usan solos, pero también se obtienen buenos resultados usando pequeñas cantidades de un metal alcalino, por ejemplo, 0,025 % a 0,1 %, sobre el peso, del éster tereftálico inicial, y uno o más de los metales berilio, magnesio, cinc, cadmio, cobre, plata, aluminio, cromo, molibdeno, manganeso, hierro, níquel, cobalto, mercurio, estaño, plomo, bismuto, antimonio, platino y paladio. Las cantidades presentes de estos últimos metales pueden variar ampliamente.

Los catalizadores de intercambio de ésteres pueden añadirse en forma de polvo, raspaduras, virutas, cinta,



17 1120

5 alambre o en otra conveniente. Los metales alcalinos, los metales alcalinotérreos o el magnesio se usan convenientemente en forma de alcoholatos, que se hacen disolviéndolos en el glicol a usar o en otro alcohol, tal como el metílico o el etílico. Además, los metales alcalinos pueden usarse en la forma de sus carbonatos u otras sales de reacción alcalina, por ejemplo, boratos. El magnesio puede usarse en forma de su óxido.

10 También se ha descubierto que el proceso de intercambio de ésteres se acelera por la presencia de catalizadores de dicho intercambio no metálicos por ejemplo, boro o por catalizadores puramente superficiales, tales como el vidrio fragmentado o el gel de sílice, en presencia de una pequeña cantidad de un catalizador de metal alcalino de intercambio de ésteres. En realidad, puede emplearse cualquiera de los catalizadores de intercambio de ésteres compatibles conocidos.

15 Los productos de la reacción de intercambio de ésteres, o los tereftalatos polimetilénicos poliméricos de bajo peso molecular obtenidos de otro modo, pueden convertirse en los productos altamente poliméricos de este invento calentándolos a una temperatura que efectúen la separación del glicol. Ventajosamente, durante el calentamiento o parte del mismo, se reduce la presión para facilitar la destilación rápida del exceso de glicol presente. La presión se puede reducir en periodos sucesivos de manera que el calentamiento empiece a la presión normal, se continúe a presión reducida y se complete a presión reducida más todavía.



17 1120

29

Son especialmente adecuadas presiones de 20 hasta 1 mm. de mercurio. Pueden usarse si se quiere otras más altas o más bajas. Los materiales empleados como catalizadores pueden también estar presentes durante este periodo de la reacción.

5 Pueden usarse catalizadores metálicos en la segunda parte del procedimiento cuando se parte de ácido tereftálico o de un bihalogenuro de ácido tereftálico para acelerar la conversión del tereftalato alquilénico polimérico bajo, en polímeros altos que poseen propiedades de estirado en frío.

10 El calentamiento debe realizarse en condiciones que impidan la oxidación, esto es, que debe evitarse la presencia de oxígeno, y una corriente lenta de un gas inerte, por ejemplo, nitrógeno o hidrógeno, se hace pasar ventajosamente al través de la masa fundida, por encima de ella o de las
15 dos maneras.

Durante el calentamiento, aumentan gradualmente el punto de fusión y la viscosidad de la fusión; la temperatura debe mantenerse lo bastante alta para que la masa esté en el estado fundido durante todo el periodo de calentamiento.

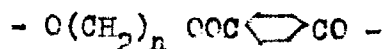
20 El calentamiento se continúa por lo menos hasta que un filamento formado de la fusión posea la propiedad de estirado en frío. Una vez completo el calentamiento, el producto puede expulsarse o separarse de otra forma del recipiente de reacción en forma fundida, y enfriarse después. El material expulsado, puede formarse en bloques, raspaduras y si-
25 milares.

Los productos del invento son ésteres altamente poliméricos lineales que tienen unidades estructurales recu-

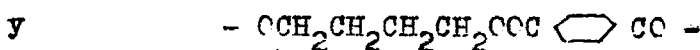
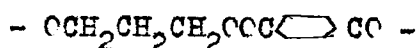
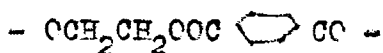


17 1120

rentes de la siguiente fórmula:



donde -n- es un entero comprendido entre 2 y 10. Los tres miembros más bajos de esta serie, o sea el tereftalato de etileno, el tereftalato de trimetileno y el tereftalato de tetrametileno contienen las siguientes unidades estructurales recurrentes:



respectivamente.

Los ésteres de este invento, cuando están recién hechos y no están estirados son a veces de carácter amorfo.

Se vuelven microcristalinos en el reposo. Son líquidos muy viscosos, de transparentes a ligeramente opacos, según la presencia u ausencia de materiales inorgánicos añadidos como catalizadores a temperaturas ligeramente superiores a sus puntos de fusión. Si se deja que las fusiones se enfrién lentamente, o si los ésteres se calientan a temperatura algo más baja que sus puntos de fusión, sobreviene de pronto la cristalización y los sólidos vitreos se vuelven sólidos opacos a modo de porcelana. Los ésteres tienen puntos de fusión que oscilan hasta unos 258° C para el tereftalato etilénico, aumentando rápidamente estos puntos de fusión con su grado de polimerización. Los miembros más bajos de la serie tienen punto de fusión superiores a 200° C. Tienen solubilidades en líquidos orgánicos que disminuyen con su polimerización. Son resistentes a los ácidos diluidos fríos y calientes, y,

29



17 1120

cuando se forman en filamentos por estirado o expulsándolos, los filamentos se pueden estirar en frío en la medida de varios centenares por ciento de su longitud original para formar fibras. Las fibras así formadas muestran por diagramas de rayos X características orientación molecular a lo largo del eje de la fibra. Tienen gran resistencia y flexibilidad, son altamente lustrosos y son insolubles en la mayoría de los líquidos orgánicos.

Cuando se expulsan o se estiran en estado fundido, los tereftalatos polimétilénicos altamente poliméricos dan filamentos que luego pueden estirarse en frío en la medida de varios centenares por ciento de sus longitudes originales con lo cual se obtienen estructuras orientadas molecularmente, esto es, fibras de gran resistencia y flexibilidad, y en la forma de estos filamentos o fibras es como los tereftalatos polimetilénicos altamente poliméricos del invento encuentran su mayor utilidad en la técnica.

Los filamentos pueden formarse expulsándolos o estirándolos de la fusión directamente después de terminar el calentamiento durante el cual se forma el producto altamente polimérico. Alternativamente, pueden refundirse bloques o raspaduras o formas similares y formarse luego en filamentos. Puede usarse cualquier aparato adecuado.

La operación de estirado en frío puede realizarse en filamentos que se han dejado enfriar totalmente y solidificar después de su formación, o puede seguir directamente a la formación de los filamentos como una parte de un proceso continuo. Para estirar en frío puede usarse cualquier apar-



17 1120

to y procedimiento adecuados. Por ejemplo, los filamentos pueden devanarse de un rodillo en otro, girando el segundo rodillo a mayor velocidad que el primero, por ejemplo hasta de 4 o 5 veces mayor que la del primero., Alternativamente, el estirado en frío puede efectuarse empleando una chaveta de retención.

Los términos estirado en frío, según se emplean aquí, incluyen calentar los filamentos para facilitar el estirado, por ejemplo, haciéndolos pasar por agua caliente o muy caliente o vapor antes de la operación de estirado en frío, durante la misma o de las dos maneras.

Con respecto a sus puntos de fusión bastante definidos y su capacidad para dar fibras, los tereftalatos polimetilénicos altamente poliméricos se parecen a los correspondientes ésteres polimetilénicos de ácidos alifáticos de la serie $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n$, donde n es mayor que la unidad, pero no muestran esta conducta los correspondientes ésteres derivados del ácido ftálico.

Aunque los puntos de fusión de los poliésteres alifáticos son virtualmente independientes del grado de polimerización, los puntos de fusión de los tereftalatos aumentan con el grado de polimerización en medida considerable, y llegan a valores muy superiores a los de los poliésteres alifáticos. Así, ésteres aislados en un periodo anterior de la reacción entre el ácido terftálico y el etilenglicol tienen puntos de fusión en la región de 130°C , pero los polímeros más altos no funden por debajo de los 240°C .

Además, en el caso de los poliésteres alifáticos,



17 1120

29 SF

la solubilidad libre que muestran en muchos disolventes orgánicos es una propiedad virtualmente independiente de su peso molecular, pero esto no es cierto de los tereftalatos poliméricos altamente poliméricos, cuya solubilidad disminuye marcadamente conforme avanza la polimerización.

Estas diferencias en las propiedades entre los productos del presente invento y los materiales similares hasta ahora descritos son de notable importancia y mejoran considerablemente la utilidad y ensanchan el campo de aplicación de los productos del presente invento especialmente en la industria textil.

Se describirá ahora el invento con referencia a un número de ejemplos específicos que deben considerarse como puramente ilustrativos y no como restrictivos de la finalidad del invento;

Los siguientes ejemplos ilustran la producción del producto preferido del invento, el tereftalato etilénico altamente polimérico:

Ejemplo 1. - 50 g. de ácido tereftálico y 89 de etilenglicol se hicieron refluir durante unas 72 horas hasta que se realizó la solución. Luego el tereftalato glicólico resultante se lavó con agua, se secó en el vacío, y se siguió calentando en una corriente de nitrógeno durante 8 y 1/2 horas a 280° C. El polímero resultante de punto de fusión 254-255° C era muy viscoso y tenía buenas propiedades de estirado en frío.

Ejemplo 2. - 10 g de tereftalato metílico, 4.85 g de etilenglicol y 0.003 g de sodio se calentaron en un tubo



17 1120

29

de destilación en una corriente de nitrógeno exento de oxígeno durante unas 3 horas a 197° C, hasta que la mayoría del alcohol metílico quedó separada y la reacción de intercambio de ésteres quedó prácticamente completa. El tereftalato glicólico polimérico bajo resultante se calentó después a 280° C, a la presión ordinaria, durante 30 minutos, y luego durante otras 10 horas en el vacío, introduciéndose por un capilar una lenta corriente de nitrógeno. El producto resultante fue un polímero blanco, que fundía a 256° C dando un líquido altamente viscoso y que tenía propiedades de estirado en frío.

Ejemplo 3. - 15 g de tereftalato metílico, 7,27 g de etilenglicol, 0.007 g de sodio y unos 150 m/m de cinta de magnesio limpia (1 g) se calentaron como en el ejemplo 2 a 197° C y el intercambio de ésteres quedó prácticamente completado al cabo de 1 hora solamente. El tereftalato glicólico polimérico bajo así obtenido se calentó después a 280° C como en el ejemplo 2, pero el alto polímero que poseía las propiedades deseadas se había obtenido ya a las 2 horas.

Ejemplo 4. - El procedimiento fue exactamente el descrito en el ejemplo 3, salvo que se añadió 0.1 g de boro en vez de la cinta de magnesio.

Ejemplo 5. - El procedimiento fue el mismo que en los ejemplos 3 y 4 salvo que se usaron raspaduras de manganeso como catalizador secundario además del sodio.

Ejemplo 6. - 15 g de tereftalato metílico, 7.27 g de etilenglicol y 0.005 g de litio (como metóxido de litio disuelto en alcohol metílico) se calentaron a 197° C como se describe en el ejemplo 2. La reacción de intercambio



17 1120

29 SEP 68

de ésteres estuvo prácticamente completa a los 45 minutos, y al calentar después como se describe en el ejemplo 2, se obtuvo a las 2 y 1/2 horas un polímero estirable en frío.

5 Ejemplo 7. - 15 g de tereftalato metílico, 7.27 g de etilenglicol, y una pequeña cantidad de torneaduras de magnesio (0.1 g) se calentaron a 197° C como en los ejemplos anteriores. La reacción de intercambio de ésteres estuvo prácticamente completa a los 30 minutos solamente. Por ulterior calentamiento a 280° C se obtuvo a las 4 horas un polímero estirable en frío.

15 Ejemplo 8. - 22.2 g de tereftalato etílico, 9.3 g de etilenglicol, 0.006 g de litio (como etóxido de litio disuelto en alcohol etílico) y 0.5 g de ointa de magnesio se calentaron juntos a 197° C en un tubo de destilación en una corriente lenta de nitrógeno libre de oxígeno durante 45 minutos, al cabo de los cuales estaba completo el intercambio de ésteres y el alcohol etílico libertado por haber sido separado por destilación. La temperatura se elevó a 280° C durante 20 minutos y luego se aplicó vacío. El calentamiento a 280° C en el vacío se continuó durante 2 horas y media al cabo de las cuales la fusión era altamente viscosa y filamentos estirados de la misma tenían buenas propiedades de estirado en frío.

25 Ejemplo 9. - 6 g de tereftalato fenílico, 2.4 g de etilenglicol y 0.005 g de carbonato potásico se mezclaron y calentaron en una corriente de nitrógeno libre de oxígeno a 197° C. durante 1 hora, en condiciones en que el fenol formado por la reacción de intercambio de ésteres podía desti-



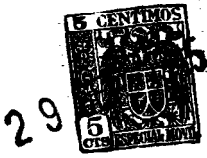
17 1120

296

larse. En estas condiciones se separó la mayor parte del finol; el resto se separó por ulterior calentamiento de la mezcla a 280° C durante 30 minutos. Luego la presión se redujo a 1 mm de mercurio aproximadamente y se continuó el calentamiento a 280° C durante otras 5 horas. Se obtuvo un tereftalato etilénico altamente polimérico.

Ejemplo 10. - 9.15 g de bicloruro tereftalílico se añadieron a una mezcla de 3.45 g de etilenglicol, 8.5 g de piridina y 75 g de clorformo. La mezcla se hirvió luego suavemente bajo reflujo durante 1 hora, se enfrió y se vertió en éter. El aceite que se separó se extrajo y se agitó con un exceso de ácido clorhídrico diluido y se obtuvo un sólido blanco, un tereftalato polimérico bajo, de punto de fusión de unos 130° C. El sólido blanco se lavó bien con agua, se secó y se calentó en una corriente de nitrógeno libre de oxígeno en presencia de 1 g de cinta de magnesio, primero a 197° C durante 15 minutos, y luego a 280° C reduciéndose gradualmente la presión hasta 1 mm de mercurio durante seis horas. Se obtuvo tereftalato etilénico altamente polimérico.

Ejemplo 11. - 300 g de ácido tereftálico y 550 g de etilenglicol se mezclaron y calentaron en una atmósfera de nitrógeno por medio de un baño de 200-210° C. A las 18 horas todo el ácido se había disuelto. Luego la temperatura se elevó y el exceso de glicol se separó por destilación de la mezcla de reacción. La temperatura se elevó a 287° C y se mantuvo durante 7 1/2 horas. Después de la primera hora a 287° C se redujo la presión a unos 15 mm de mer-

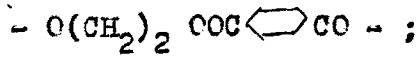


17 1129

curio, y al cabo de hora y media más la presión se volvió a reducir a 1 1/2-2 mm de mercurio. Los filamentos formados de la masa fundida pudieron alargarse en forma de fibras por estirado en frío.

5

El producto de todos los ejemplos anteriores es un tereftalato etilénico altamente polimérico que tiene unidades estructurales recurrentes de la siguiente fórmula general:



10

tiene un punto de fusión entre 254° y 258° C cuando se mide en un tubo capilar en ausencia de aire. Es un material blanco, duro, semejante a la porcelana; cuando se funde puede formarse en filamentos que pueden alargarse por estirado hasta tanto como cinco veces sus longitudes originarias formando

15

fibras flexibles y fuertes; estas últimas muestran por diagramas de rayos X características orientación a lo largo del eje de las fibras. El producto no se disuelve por los disolventes orgánicos usuales, y se disuelve con dificultad y solo en pequeña medida en disolventes altamente polares tales como formamida, nitrobenzenc, fenol y m-cresol a temperaturas relativamente altas, A temperaturas hasta de 140° C,

20

la forma cristalina u microcristalina no está disuelta y no es afectada por lo demás por benzoato amílico, ftalato amílico, salicilato amílico, benzoato bencílico, ftalato bencilbutílico, ftalato dibutílico, acetato etílico, benzoato etílico, alcohol etílico, alcohol bencílico, dietilenglicol, ácido fórmico, ácido acético, éter amilbencílico, éter dibencílico, m-dimetoxibenceno, dioxan, dimetilformamida,

25



29 SF

17 1120

piridina, acetona, clorformo, tetracoloruro de carbono y benceno. Prácticamente no le afectan los ácidos diluidos calientes o fríos y muestra una resistencia sorprendentemente buena a la degradación por ácidos fuertes. Por ejemplo, prácticamente no es afectado por la ebullición durante 1 hora en ácido clorhídrico acuoso al 10 %, en ácido sulfúrico al 30 % o en ácido acético glacial. Es sorprendentemente estable a los álcalis calientes o fríos.

Los siguientes ejemplos ilustran la producción de tereftalatos polimetilénicos altamente poliméricos partiendo de glicoles que no son el etilenglicol.

Ejemplo 12.- 15 g de tereftalato metílico, 8.9 g de trimetilenglicol, 0.0013 g de sodio y 150 m/m de cinta de magnesio limpia (1 gramo) se calentaron juntos a 197° C en un tubo de destilación en una corriente de nitrógeno libre de oxígeno durante 1 1/4 horas, en que la reacción de intercambio de ésteres estuvo prácticamente completa. El tereftalato trimetilenglicólico polimérico bajo resultante se calentó luego a 280° C durante 30 minutos a la presión ordinaria y durante otras tres horas en el vacío, y se obtuvo un polímero estirable en frío de punto de fusión 221° C.

Ejemplo 13. - 1.7 g de ácido tereftálico y 4.5 de tetrametilenglicol se calentaron juntos a 220-240° C durante unas tres horas hasta que se efectuó la solución. La fusión resultante se calentó durante 2 y 1/2 horas a 249° C con una corriente de nitrógeno que pasaba a través de la masa fundida y luego durante otras 12 horas a 249° C en el vacío. El tereftalato tetrametilénico altamente polimérico resultante



17 1120

29

se enfrió formando un polímero cristalino similar a la pona-
lana, de punto de fusión 208° C, que pudo hilarse fundido pa-
ra dar filamentos de buenas propiedades de estirado en frío.

5 Ejemplo 14.- 4.8 g de tereftalato metílico, 4.45 g
de hexametilenglicol, 0.0015 g de litio disueltos en 0.5 g
de alcohol metílico y 0.5 g de cinta de magnesio se mezcla-
ron juntos y se calentaron durante 1 1/2 horas a 197° C en
una corriente de nitrógeno exenta de oxígeno en condiciones en
las cuales se separó el alcohol metílico. El tereftalato hexa-
10 metilenglicol polimérico bajo así obtenido se calentó luego
a 245° C en el vacío durante 2 horas, y así se obtuvo un po-
límero estirable en frío, el tereftalato hexametilénico alta-
mente polimérico que funde a 136° C.

15 Ejemplo 15. 2.4 g de tereftalato metílico, 3.2 g
de decametilenglicol, 0.0024 g de sodio y unos 100 m/m de
cinta de magnesio limpia (0.7 g) se calentaron juntos a 197° C
durante 1 1/2 horas y a 280° C, en el vacío, durante 3 horas,
en las condiciones descritas en los ejemplos anteriores. El
resultado fué un polímero blanco, estirable en frío, de pun-
20 to de fusión 123° C, el tereftalato decametilénico altamente
polimérico, que era más blando a la temperatura ambiente que
el obtenido de etilenglicol.

25 Los siguientes ejemplos son ilustrativos de la pro-
ducción de filamentos y fibras partiendo de los ésteres alta-
mente poliméricos, antes descritos, de este invento.

Ejemplo 16. - Una cantidad de tereftalato etilénico
altamente polimérico se calentó en ausencia de oxígeno a tem-
peratura de 280° C y se expulsó al través de una hilera de un



29 SEP 5

17 1120

solo orificio. El filamento así obtenido tuvo una recuperación de humedad de 0.7 % a 21° C, y 65 % HA, y la absorción máxima de agua a 21° C era solo de 4.4 % en peso.

5 El filamento se estiró en frío a una proporción de estirado de 4.7/1 para dar una fibra fuerte y flexible de 0.075 mm de diámetro. Al probarlo en el Registrador Autográfico de Cliff (Journal of the Textile Institute (1933), 24, T351) a 16° C y 65 % HA, la fibra mostró una carga de rotura de 180.5 g correspondiente a una resistencia a la tracción de 40.75 kg/mm². La extensión en la rotura fué de 10 % sobre la extensión originaria.

10 Ejemplo 17. - Una cantidad de tereftalato etilénico altamente polimérico se hiló a temperatura de 286° C, y el filamento obtenido se estiró a una proporción de 4.43/1 dando una fibra fuerte y flexible con un diámetro de 0.11 mm. Cuando se probó en el Aparato de ensayo de Goodbrand para un solo hilo a 22° C y 65 % HA la carga de rotura fué de 348 g, que correspondían a una resistencia a la tracción a la rotura de 36 kg/mm². La extensión en la rotura fué de 18.5 % de la longitud original. La misma fibra, completa-
15 mente humedecida con agua, mostró una resistencia a la tracción en la rotura de 30 kg/mm².

20 Los otros tereftalatos polimetilénicos altamente poliméricos de este invento pueden formarse en filamentos y fibras de manera análoga.

25 Examinados con los rayos X, los filamentos no estirados mostraban diagramas que indicaban que eran enteramente amorfos y que no había orientación de las moléculas.



Después de calentar a 100° C en agua durante 2 1/2 horas, los filamentos mostraban aun diagramas de rayos X que no deban apariencia de orientación de las moléculas, pero mostraban un aspecto evidente de cristalinidad. Los filamentos virtualmente
5 estirados por completo, esto es, las fibras, mostraban diagramas de rayos X característicos de orientación molecular a lo largo del eje de las fibras.

Ejemplo 18. - Una cantidad de tereftalatos etilénicos altamente polimérico y altamente polimerizado se coló en forma
10 de una varilla y una vez fundida se expulsó en un aparato hilador de varillas del género descrito en la patente británica nº 527.532, usando una hilera de placa con cinco orificios, cada uno de 0.254 mm de diámetro. La temperatura en el cambiador de fusión fué de 280° C y la varilla se hizo pasar el
15 aparato a razón de 1 cm en 2 1/2 minutos. Los filamentos hilados se devanaron, se estiraron en agua a $55-60^{\circ}$ C, en proporción de 4.7%, se torcieron, se doblaron y se devanaron en conos por medios corrientes. El hilo de 10 cabos así obtenido era altamente lustroso. Probado en el extensómetro de
20 fibras de Cambridge a 21° C y 65 % HA su tenacidad fué de 3.2 g por denier y su extensión en la rotura fué de 16.5 %.

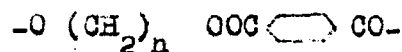


21 MAR. 1946

-o- N O T A -o-

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España por VEINTI años, son los siguientes:

5 1º - Mejoras introducidas en la manufactura de filamentos que tienen la propiedad característica de ser susceptibles de estiramiento en frío en la medida de varios cientos por ciento de la longitud original para formar fibras de gran resistencia y flexibilidad, caracterizadas porque dichos filamentos se manufacturan de una serie de ésteres tereftálicos lineales muy polimerizados que contienen unidades estructurales recurrentes de la fórmula probable,

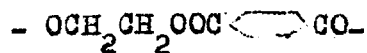


15 donde -n- representa un entero dentro del campo de 2 a 10, teniendo los miembros inferiores de la serie puntos de fusión superiores a 200°C.

20 2º - Mejoras introducidas en la manufactura de filamentos que tienen la propiedad característica de ser susceptibles de estiramiento en frío en la medida de varios cientos por ciento de la longitud original para formar fibras de gran resistencia y flexibilidad, caracterizadas porque dichos filamentos se manufacturan de un éster tereftálico lineal muy polimerizado que contiene unidades estructurales recurrentes de la

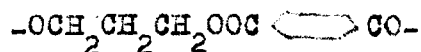


fórmula probable



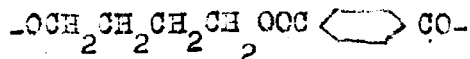
teniendo dicho éster un punto de fusión superior a 200° C.

3^a - Mejoras introducidas en la manufactura de filamentos que tienen la propiedad característica de ser susceptibles de estiramiento en frío en la medida de varios cientos por ciento de la longitud original para formar fibras de gran resistencia y flexibilidad, caracterizadas porque dichos filamentos se manufacturen de un éster tereftálico lineal muy polimerizado que contiene unidades estructurales recurrentes de la fórmula probable,



teniendo dicho éster un punto de fusión superior a 200° C.

4^a -, Mejoras introducidas en la manufactura de filamentos que tienen la propiedad característica de ser susceptibles de estiramientos en frío en la medida de varios cientos por ciento de la longitud original para formar fibras de gran resistencia y flexibilidad, caracterizadas porque dichos filamentos se manufacturen de un éster tereftálico lineal muy polimerizado, que contiene unidades estructurales recurrentes de la fórmula probable



teniendo dicho éster un punto de fusión superior a 200° C.

5^a - Mejoras introducidas en la manufactura de fibras estiradas en frío que tienen propiedades de gran resistencia y flexibilidad y que por radiografías características muestran orientación molecular a lo largo del eje de las fibras, ca-



17 1120

2

5
racterizadas porque dichos filamentos se manufacturan de una serie tereftalatos polimetilénicos lineales muy polimerizados, que tienen de 2 a 10 átomos de carbono en sus grupos polimetilénicos, teniendo los miembros inferiores de dicha serie puntos de fusión superiores a 200° C.

6° - Mejoras introducidas en la manufactura de fibras estiradas en frío de gran resistencia y flexibilidad, que por radiografías características muestran orientación molecular a lo largo del eje de las fibras, caracterizadas porque las fibras en cuestión se manufacturan partiendo de un tereftalato metilénico lineal muy polimerizado, que tiene un punto de fusión superior a 200° C.

10
15
7° - Mejoras introducidas en la manufactura de fibras estiradas en frío de gran resistencia y flexibilidad, que por radiografías características muestran orientación molecular a lo largo del eje de las fibras, caracterizadas porque dichas fibras se manufacturan partiendo de un tereftalato trimetilénico lineal muy polimerizado, que tiene un punto de fusión superior a 200° C.

20
25
8° - Mejoras introducidas en la manufactura de fibras estiradas en frío, de gran resistencia y flexibilidad, que por radiografías características muestran orientación molecular a lo largo del eje de las fibras, caracterizadas porque dichas fibras se manufacturan partiendo de un tereftalato tetrametilénico lineal muy polimerizado, que tiene un punto de fusión superior a 200° C.

9° - Mejoras en la fabricación de productos sintéti-



1946

17 1120

cos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

5 Esta Memoria consta de veintiocho hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 21 MAR. 1946

P. A.

Alberto de Elzaburu

Por Poder

Ch/