

175142

PATENTE DE INVENCION

=====
Case 7873.
=====

FOR REPRODUCTION
FOR EFFECTS OF ORIGINAL



MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

Procedimiento para la obtencion de ésteres lineares de
elevada polimerización"

=====

SOLICITANTES: THE CALICO PRINTERS ASSOCIATION LIMITED,
residentes en Manchester 1, Inglaterra.

=====

La presente invención se refiere a la fabri-
cación de ésteres lineares de elevada polimerización.

En la memoria descriptiva de la solicitud de
patente inglesa nº 9.637/41 ya se ha propuesto la fabrica-
ción de sustancias de elevada polimerización por medio de
5. un procedimiento que comprende poner en reacción un glicol
de la serie $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ con ácido tereftálico o un éster
alifático de bajo peso molecular de ácido tereftálico para
dar ésteres en condiciones de elevada polimerización.

10.

Hemos descubierto ahora que en lugar de ácido



tereftálico o de un éster tereftálico de bajo peso molecular pueden emplearse otros derivados básicos de ácido tereftálico.

- Según la presente invención se establece un
15. procedimiento para la obtención de ésteres lineares de elevada polimerización que comprende calentar un glicol de la serie $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, en la que n es un entero entre 2 y 10 con un derivado funcional de ácido tereftálico (que no sea un éster alifático de bajo peso molecular) de modo que se
20. forme un éster glicólico de ácido tereftálico y calentar el éster glicólico resultante a una temperatura por encima de su punto de fusión, hasta que se llega a una fase en que los filamentos estirados o expelidos de la fusión poseen la propiedad de estirado en frío.
25. Los glicoles que pueden emplearse para los fines de esta invención son: glicol etilénico, glicol trimetilénico, glicol tetrametilénico, glicol pentametilénico, glicol hexametilénico, glicol heptametilénico, glicol octametilénico, glicol nonametilénico, y glicol decametilénico.
30. Como ejemplos de derivados funcionales de ácido tereftálico que pueden emplearse citaremos, semi-ésteres ésteres que no sean ésteres alifáticos de bajo peso molecular, incluyendo ésteres cicloalifáticos y ésteres arílicos, halogenuros ácidos y sales de amonio o amina, preferentemente
35. sales terciarias amino-alifáticas. Por lo general, los ésteres son derivados de los alcoholes o de los fenoles con puntos de ebullición inferiores al punto de ebullición del glicol empleado.
40. Cuando se empleen ésteres de ácido tereftálico, se utiliza por lo general, un exceso de glicol con rela-



ción al éster ácido tereftálico. El calentamiento para efectuar la formación del éster glicólico de ácido tereftálico es por lo general, superior al punto de fusión de la mezcla, superior al punto de ebullición del alcohol o fenol, que

45. haya de extraerse, pero inferior al punto de ebullición del glicol que se emplee. El calentamiento se efectúa en tales condiciones que el alcohol o fenol extraídos se retiren de la zona de reacción, corrientemente, por medio de instalaciones de destilación conocidas. Cuando no tiene lugar ulterior destilación del alcohol o fenol extraídos, puede suponerse que la formación del éster glicólico es completa. Convenientemente, y para facilitar la formación de éster glicólico, podrá emplearse un catalizador del intercambio de éster o una mezcla de semejantes catalizadores. Estos comprenden por ejemplo, el litio, sodio, potasio, calcio, berilio,

50. magnesio, cinc, cadmio, aluminio, cromo, molibdeno, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, plata, mercurio, estaño, plomo, bismuto, antimonio, platino y paladio. Proporciones adecuadas son de 0,025 % a 0,1 % del peso del éster del ácido tereftálico empleado. Los catalizadores de éster de intercambio pueden añadirse como tales en forma de polvo, briznas, virutas, tiras, alambre o en cualquier otra forma conveniente. Se emplean convenientemente los metales alcalinos, los metales alcalinoterreos o magnesio en forma de alcoholatos, formados disolviéndolos en el glicol que ha

60. de emplearse o en un alcohol monohídrico tal como un alcohol metílico o etílico. Los metales alcalinos pueden también emplearse en forma de sus carbonatos u otras sales alcalinas de reacción, por ejemplo, boratos. Puede emplearse el magnesio en forma de su óxido.

70.



75. Cuando se empleen halogenuros ácidos del ácido tereftálico, la reacción inicial con el glicol se efectúa corrientemente en presencia de un diluyente, por ejemplo, en un líquido orgánico inerte y en presencia de una base, por ejemplo, una base orgánico terciaria.

Quando se empleen sales de amonio o de amina de ácido tereftálico, se produce amoniaco o una amina y se extrae de la mezcla de reacción durante el calentamiento.

80. La conversión de los productos de la primera fase de la reacción, es decir, los ésteres de glicol del ácido tereftálico en productos que forman fibras de elevado peso molecular, dá lugar a un calentamiento a temperaturas superiores al punto de ebullición y en condiciones tales que el glicol puede retirarse de la zona de reacción. Con-
85. venientemente, durante esta fase de calentamiento o durante parte de ella, se reduce la presión para facilitar la más rápida extracción del glicol. Presiones comprendidas entre 20 mm. a 0,5 mm. de mercurio son especialmente apropiadas, pero pueden emplearse presiones más elevadas o inferiores
90. si se desea. Durante esta fase del calentamiento puede haber presentes ésteres catalizadores de intercambio.

El calentamiento para los fines de esta invención se efectua convenientemente sin oxígeno y, preferentemente, con una corriente de un gas libre de oxígeno, por
95. ejemplo, nitrógeno que pasa a través y/o sobre la masa de reacción. Si se desea la masa de reacción puede agitarse mecánicamente durante el calentamiento.

Aun cuando la formación de esteres lineares de elevada polimerización se ha descrito para mayor comodidad en dos fases u operaciones, en la práctica, las fases
100.



pueden combinarse una con otra. Como ya se ha indicado, los requisitos convenientes para obtener una producción satisfactoria de esteres lineares que formen fibra de elevado peso molecular, son: retirar las materias volátiles

105. de un modo lo más completo posible, y continuar el calentamiento hasta que se alcanza una capacidad satisfactoria de formación de fibra, es decir, hasta que puede formarse el producto de reacción de la fusión en filamentos que pueden estirarse en forma permanente mediante estirado en

110. frío para obtener fibras fuertes, plegables.

Después de terminado el calentamiento, puede expulsarse el producto o extraerse de otra cualquier manera en forma fundida desde el recipiente en el que se ha formado y seguidamente refrigerarse. El polímero expulsado puede

115. formarse en bloques, trozos, u otras formas.

Los poliésteres lineares de elevada polimerización hechos según el procedimiento de la presente invención tienen su aplicación especial y gran utilidad en la industria, en forma de filamentos o fibras. Los filamentos

120. pueden formarse por expulsión o mediante proyección de la fusión inmediatamente después que se ha terminado el calentamiento o después de la nueva fusión.

Pueden emplearse cualesquiera aparatos apropiados. Los filamentos pueden estirarse en frío, obteniendo

125. un largo varias veces sus longitudes originales. La operación de estirado en frío puede efectuarse sobre filamentos que se han dejado enfriar completamente y solidificarlos después de su formación, o puede procederse inmediatamente a la formación de los filamentos como una parte de un procedimiento continuo. Para el estirado en frío pueden em-

130.



135. plearse cualesquiera aparatos y procedimientos. Por ejemplo, los filamentos pueden arrollarse de un rodillo en otro, girando el segundo rodillo a una velocidad mayor que el primero, por ejemplo, a una velocidad superior a unas 4 o 5 veces que el primer rodillo. Alternativamente, el estirado en frío podrá efectuarse empleando una pinza de retén.

140. El término estirado en frío, según viene empleándose en esta memoria, comprende calentar los filamentos para facilitar su alargamiento, por ejemplo, pasándolos por agua caliente o vapor antes y/o durante la operación de proyección en frío.

145. La invención se ilustra, pero no se limita en los siguientes Ejemplos en los que las partes están tomadas en peso.

EJEMPLO 1.

150. 5 partes de tereftalato difenílico, 2,4 partes de glicol etilénico y 0,005 partes de carbonato potásico se mezclaron juntos y se calentaron en una corriente de nitrógeno libre de oxígeno a 197° c. durante una hora, en un recipiente provisto de una salida de vapor donde el fenol liberado por la reacción del éster de intercambio destila. En estas condiciones la mayor cantidad del fenol se retira; el resto se retira aumentando la temperatura a 155. 280° c.; continuándose el calentamiento durante 30 minutos. La presión desciende después a 1 mm. de mercurio y el calentamiento continúa a 280° c, durante 5 horas más. Filamentos formados de la fusión así obtenida pueden estirarse en frío para obtener fibras. El producto es tereftalato etilénico de elevada polimerización. 160.

EJEMPLO 2.

- 1.4 partes de tereftalato de hidrógeno etílico y 2.7 partes de glicol etilénico se mezclan y calientan juntos a 200° c, en un recipiente provisto de un extractor de vapor y un tubo de admisión de gas por el que pasa una corriente de nitrógeno libre de oxígeno a través de los agentes de reacción. Pasadas cuatro horas se añaden .0006 partes de litio y .001 partes de magnesio; continúa el calentamiento durante dos horas a 280° c, y después se eleva la temperatura a 285° c, y se mantiene esta temperatura durante una hora a la presión atmosférica. Después se reduce la presión a una 0.5 mm. de mercurio y se continúa el calentamiento durante otras tres horas. Los filamentos formados con la fusión así obtenida pueden estirarse en frío para obtener fibras. El producto es un tereftalato etilénico de elevada polimerización.

Se obtienen resultados similares empleando tereftalato de hidrógeno de metilo en lugar del tereftalato de hidrógeno de etilo.

180. EJEMPLO 3.

- A una mezcla de 3.45 partes de glicol etilénico, 8.5 partes de piridina y 75 partes de cloroformo se añadieron lentamente 9.15 partes de cloruro tereftálico en un recipiente equipado de un condensador a reflujo. La mezcla hierve suavemente durante una hora, se enfría y se vierte en éter. El aceite que se separa se extrae y se agita con un exceso de ácido clorhídrico diluido y un sólido blanco, obteniéndose un tereftalato etilénico de baja polimerización. El sólido se lava bien con agua, se seca y se calienta en una corriente de nitrógeno libre de oxígeno en presencia de



1 parte de magnesio, primeramente a 197° c, durante 15 minutos y despues de 280° c reduciendose gradualmente la presión a 1 mm. de mercurio durante 6 horas. Los filamentos formados de la fusión así obtenida pueden estirarse en frio para obtener fibras. El producto es tereftalato etilénico de elevada polimerización.

EJEMPLO 4.

En un recipiente provisto de un condensador a reflujo se mezclan 100 partes de tereftalato amonico y 120 partes de glicol etilénico y se calientan en una capa de nitrogeno a una temperatura de 200-220° c. Se produce amoniaco y despues de 27 horas de calentamiento se obtiene una fusión clara, indicando que la formación de ester de glicol ha terminado. El recipiente se equipa despues con un extractor de vapor para que pueda efectuarse la extracción del glicol y se aumenta la temperatura manteniendose a 282° c. Se pasa a traves de la fusión una corriente de nitrogeno libre de oxígeno. Cuando el exceso de glicol se ha retirado, se reduce la presión a 10 mm. de mercurio, manteniendose durante 45 minutos y despues se redujo alrededor de 0.5 mm. de mercurio y se mantuvo durante 4 horas. Filamentos formados con una fusión obtenida de este modo pueden estirarse en frio para obtener fibras. El producto es tereftalato de etileno de elevada polimerización.

215. EJEMPLO 5.

8 partes de la sal de la trietilamina y ácido tereftálico y 12 partes de glicol etilénico se mezclan y se calientan bajo una capa de nitrógeno en un recipiente provisto de un condensador de reflujo a una temperatura de 200-220° c. Se produce trietilamina y despues de 16 horas de

17 5 1 4 2

17 5 1 4 2



- 9 -

de calentamiento se obtiene una fusión clara. Se pone des-
pues en el recipiente un extractor de vapor para que pue-
da extraerse el glicol y se aumenta la temperatura mante-
niéndose a 282°C. A través de la fusión se pasa una corrien-
te de nitrógeno libre de oxígeno. Cuando se ha retirado el
225. exceso de glicol, se reduce la presión a 0.5 mm. de mercurio y se mantiene durante 4 horas. Los filamentos obtenidos con esta fusión pueden estirarse en frío para obtener fibras. El producto es tereftalato de etileno de elevada polimeri-
230. zación.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del in-
vento, así como la manera de realizarlo en la práctica, de-
be hacerse constar que las disposiciones anteriormente in-
235. dicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no altere su principio fundamental. También se hace constar que dicho invento corresponde a una patente inglesa nº 18.632 de fecha 20 de Julio de 1945, acogiendo por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Inter-
240. nacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención por veinte años en España: "Procedimiento para la obtención de ésteres lineares de elevada polimerización", caracterizándose por lo siguiente:

245. 1º.- "Procedimiento para la obtención de ésteres lineares de elevada polimerización", caracterizándose por-
que se calienta un glicol de la serie $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, en la que n es un entero entre 2 y 10, con un derivado funcional de ácido tereftálico (que no sea un éster alifático de bajo
250. peso molecular) para formar un éster de glicol de ácido te



reftálico y se calienta el ester de glicol resultante a una temperatura superior a su punto de fusión hasta llegar a una fase en que los filamentos estirados o expulsados de la fusión poseen la propiedad de estirarse en frío.

255. 2º.-"Procedimiento para la obtención de ésteres lineares de elevada polimerización", según reivindicación 1ª, caracterizandose porque el derivado funcional del ácido tereftálico es un semi-ester o un ester que no sea un ester alifático de bajo peso molecular.

260. 3º.-"Procedimiento para la obtención de ésteres lineares de elevada polimerización", según reivindicación 1ª, caracterizandose porque el derivado funcional de ácido tereftálico es un halogenuro ácido.

265. 4º.-"Procedimiento para la obtención de ésteres lineares de elevada polimerización", según reivindicación 1ª, caracterizandose porque el derivado funcional de ácido tereftálico es una sal de amonio o salina, preferentemente una sal terciaria amino-alifática

270. 5º.-"Procedimiento para la obtención de ésteres lineares de elevada polimerización", según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizandose porque el ester de glicol de ácido tereftálico obtenido se calienta por encima del punto de ebullición del glicol en condiciones tales que el glicol puede retirarse de la zona de reacción.

275. 6º.-"Procedimiento para la obtención de ésteres lineares de elevada polimerización", según las reivindicaciones precedentes, caracterizandose porque el calentamiento se efectúa en ausencia de oxígeno y preferentemente con una corriente de un gas libre de oxígeno, por ejemplo,

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

175100



- 11 -

nitrogeno, que pasa por y/o sobre la masa de reaccion.

79.-"Procedimiento para la obtencion de ésteres lineares de elevada polimerizacion" según queda descrito y especificado en los anteriores Ejemplos.

285.

80.-"Procedimiento para la obtencion de ésteres lineares de elevada polimerizacion" tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de once hojas escritas por una sola cara.

Madrid 30 de Septiembre de 1.46

THE CALICO PRINTERS ASSOCIATION LIMITED.

Por Poder de J. GÓMEZ ACEL