



201704

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

201704

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIESTERES LINEALES DE ELEVADO PESO MOLECULAR A BASE DE DIOLÉSTERES DE ÁCIDOS DICARBOXILICOS AROMÁTICOS", a favor de la firma alemana VEREINIGTE GLANZSTOFF-FABRIKEN, A.- G., domiciliada en Wuppertal-Elberfeld (Alemania).

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de poliésteres lineales de elevado peso molecular a base de diolésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos.

Es conocido el preparar poliésteres que consisten en ácidos dicarboxílicos y dioles, de modo que se parte de ésteres de ácidos dicarboxílicos y alcoholes monovalentes, los cuales son reesterificados en presencia de catalizadores con un exceso en dioles. Con dicha reesterificación fueron utilizados, sodio, potasio, litio, calcio, magnesio, zinc, cadmio, manganeso, hierro, níquel, cobalto, estaño, plomo y bismuto metálicos, así como los carbonatos, óxidos y alcoholatos de los grupos alcalino y alcalinotérreo, solos o en mezcla.

En la patente estadounidense N<sup>o</sup> 2.470,651 se citan, cloruro de zinc, cloruro de aluminio, cloruro de antimonio, fluoruro de antimonio y fluoruro de boro, los cuales, no obstante, conducen a la completa formación de redes de tales poliésteres. Los poliésteres pre-

201704



sentando formación de redes yá no resultan apropiados para su transformación ulterior en hilos.

Objeto del presente invento constituye, en cambio, la preparación de poliésteres lineales, sin presentación de formación de redes, por condensación de ésteres consistentes en ácidos dicarboxílicos y dioles, bajo la influencia de catalizadores convenientes.

Se há encontrado que se puede transformar por condensación tales ésteres, como por ejemplo éster diglicólico de ácido tereftálico, en presencia de óxidos, cloruros, sulfatos, acetatos, alcoholatos, así como sales de ácidos monocarboxílicos alifáticos o aromáticos superiores de los elementos de los grupos tercero y cuarto, así como del segundo grupo secundario del sistema periódico, en cuerpos lineales de peso molecular particularmente elevado. Por lo tanto entran en consideración catalizadores particularmente adecuados para la condensación, por ejemplo, cloruro de aluminio, acetato de aluminio, isopropilato de aluminio, trióxido bórico, dióxido titánico, hidróxido titánico, u otros mas.

El efecto de los catalizadores de esta índole está basado, con conveniente dosificación, entre otras cosas en el hecho de la desintegración, inevitable normalmente bajo la influencia de las necesarias altas temperaturas de condensación, de los productos formados, así como de los dioles disociados, queda detenida o totalmente evitada. Al efecto, es impedida una prematura rotura de cadena, o, respectivamente, una renovada disociación de compuestos de cadena larga yé formados y, simultáneamente, la formación de redes. Además, es considerablemente disminuido el tiempo de condensación.

Sin aplicación de los catalizadores, según el invento, tiene lugar la prematura rotura de cadena, particularmente por una deshidratación térmica de los dioles, o, respectivamente, de los grupos diol en posición final de los poliésteres formados que se manifiesta por

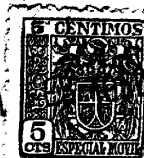


la aparición de grupos finales no saturados. Con las condensaciones de esta índole se comprueban como productos secundarios, verbigracia con empleo de glicol como éster-componente alcohólico, entre otros, crotón-aldehído y acetaldehído, de los cuales se há originado el último sobre alcohol vínlico formado intermediariamente. Estas reacciones secundarias son fomentadas a menudo, en grado particular, si los catalizadores, empleados en una previa reesterificación, como verbigracia sodio, litio, magnesio, y otros más, están contenidos, asimismo, en cantidades reducidas, todavía en el producto a condensar.

Ventajosamente, se procede de manera que se adiciona a los ésteres de dioles a condensar, que pueden estar también presentes, después de previa preparación por esterificación o reesterificación, todavía impuros, o ya en parte precondensados, reducidas cantidades, si bien menos que 0,5% molar de los catalizadores antes citados (referido como componente catiónico a 1 mol de dioléster), y que se calienta la mezcla a temperatura que vá subiendo paulatinamente, finalmente en el vacío bajo 10 mm. de Hg., a 10-50° C encima del punto de fusión del poliéster a obtener, bajo intensiva agitación, hasta que se há alcanzado la viscosidad del policondensado apropiada para la finalidad de empleo proyectada. La longitud de cadena puede ser asimismo limitada del modo conocido mediante dosificación de un ácido monocarboxílico o similares, actuando como interruptor de cadenas, siempre que el componente aniónico del catalizador solo no esté previsto como rompecadenas.

Pero se puede partir asimismo de diolésteres que, según las condiciones del procedimiento de preparación, representan productos mas o menos precondensados.

Al trabajar conforme al invento, se obtienen en brevísimo tiempo de condensación, poliésteres de alta viscosidad que dán, después de su hilatura y estirado, resistencias de 70 kmr (kilómetros de ro-



tura; medida alemana designada por Rkm) Si se trabaja, en cambio, con arreglo a los procedimientos que se han llegado a conocer hasta el presente, no pueden alcanzarse tales valores.

EJEMPLOS DE EJECUCION

5 EJEMPLO 1º.- 25,5 partes en peso de éster diglicólico de ácido tereftálico del punto de fusión 110,5º C., son fundidas en un recipiente que está provisto de un tubo de alimentación de gas, un agitador, hermético al vacío, de efecto intenso, y de un refrigerante de aire descendente con cañería maestra, después de adicionadas 0,005  
10 partes de cloruro de aluminio, y calentadas paulatinamente en la atmósfera de nitrógeno a 250º C. hasta que há terminado la disociación de glicol; Después de lenta moderación, es decir de estrangulamiento de entrada, del nitrógeno introducido en el recipiente, es reducida la presión en el interior del recipiente dentro de media hora debajo  
15 de 10 mm. de Hg., en cuya operación ván separándose por destilación ulteriores cantidades de glicol. Se hace subir la temperatura bajo agitación intensiva en el curso de otra media hora paulatinamente a  
20 270-280º C., manteniendo finalmente durante un tiempo de 1/2 a 1 hora a esta temperatura, mientras que la masa se vá haciendo en grado creciente mas viscosa. Después de un total aproximado de 2 horas, se hace salir el producto, con ayuda de sobrepresión de nitrógeno, a través de una válvula que se encuentra en el fondo del recipiente reaccional, siendo enfriado en agua.

El policondensado, secado a fondo, puede convertirse en hilos que  
25 después del estirado presentan bajo el máximo de tensión posible, resistencias de entre 65 y 75 Kmr.

EJEMPLO 2º.- 25,4 partes de éster diglicólico de ácido tereftálico son mezcladas con 0,01 partes de acetato de aluminio y 0,05 partes de ácido benzóico, y condensadas como se describe en el Ejemplo 1º.  
30 El producto obtenido presenta un valor-k 60, determinado en cresol,



puediendo ser convertido en estado fundido por hilatura en hilos que después del estirado presentan elevados valores de resistencia.

5 EJEMPLO 3<sup>o</sup>.- 24 partes de éster diglicólico de ácido tereftálico precondensado de un punto de fusión de 150°C., aproximadamente, son condensadas con 0,04 partes de óxido de zinc de modo análogo al del Ejemplo 1<sup>o</sup>. Los hilos obtenidos en el procedimiento de hilatura en fusión presentan después del estirado valores de resistencia de hasta 70 Kmr.

10 EJEMPLO 4<sup>o</sup>.- 25,4 partes de éster diglicólico de ácido tereftálico son condensadas después de la adición de 0,03 partes de cloruro de zinc y 0,04 partes de ácido benzóico en el curso de 3 horas. El policondensado incoloro presenta, determinado en cresol, un valor-k de 55.

15 EJEMPLO 5<sup>o</sup>.- 25,4 partes de éster diglicólico de ácido tereftálico son condensadas después de la adición de 0,008 partes de trióxido bórico y 0,06 partes de éster propílico de ácido benzóico en el curso de 4 horas de modo análogo al del Ejemplo 1<sup>o</sup>. El policondensado incoloro es transformado después de recortado y lavado en agua, una vez secado a fondo, en hilos que presentan valores de resistencia de 20 65 Kmr, aproximadamente.

25 EJEMPLO 6<sup>o</sup>.- 25,4 partes de éster diglicólico de ácido tereftálico son mezcladas con una suspensión de 0,015 partes de dióxido titánico en 6 cm<sup>3</sup> de glicol y condensadas después de la adición de 0,07 partes de éster etílico de ácido benzóico bajo intensa agitación, de modo análogo al del Ejemplo 1<sup>o</sup>. Los hilos obtenidos según el procedimiento de hilatura en fusión, y estirados, resultan ligeramente mateados y presentan resistencias de 68 Kmr, aproximadamente.

30 EJEMPLO 7<sup>o</sup>.- 24,1 partes de éster diglicólico de ácido tereftálico, ya previamente condensadas en parte, son condensadas con 0,005 partes de cloruro de aluminio y 0,015 partes de dióxido titánico en

201704



6 cm<sup>3</sup> de glicol, de modo análogo al del ejemplo 1<sup>o</sup>. Los hilos, obtenidos después del hilado y estirado, ligeramente mateados, presentan resistencias de entre 64 y 72 Kmr.

5 EJEMPLO 8<sup>o</sup>.— 24,1 partes de éster diglicólico de ácido tereftálico, en parte previamente condensadas, son después condensadas una vez hecha la adición de 0,005 partes de cloruro de estaño y 0,01 partes de óxido de aluminio, así como 0,03 partes de éster etílico de ácido benzóico, de modo análogo al del Ejemplo 1<sup>o</sup>. Los hilos obtenidos en esta operación, después del hilado y estirado, presentan resistencias que importan de 68 a 70 Kmr.

10 EJEMPLO 9<sup>o</sup>.— 25,4 partes de éster diglicólico de ácido tereftálico son condensadas después de la adición de 0,01 partes de benzoato de zinc y 0,024 partes de ácido benzóico, de modo análogo al del Ejemplo 1<sup>o</sup>. El policondensado obtenido es recortado, lavado con agua caliente y, después del secado, sometido a la hilatura. Los hilos obtenidos presentan, después del estirado, resistencias mayores que los 70 Kmr.

N O T A

20 Hecha la descripción del presente invento se hace constar, que esta solicitud se acoge a los beneficios de prioridad de la patente alemana n<sup>o</sup> V 3103 IVc/39 c., depositada en 3 de Febrero de 1951, y que se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

25 1.— Procedimiento para la preparación de poliésteres lineales de elevado peso molecular a base de diolésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos, caracterizado porque, se lleva a cabo la condensación de diolésteres en presencia de óxidos, cloruros, sulfatos, acetatos, al-



chocolatos, así como de sales de ácidos monocarboxílicos alifáticos o aromáticos superiores de los elementos de los grupos 3<sup>o</sup> y 4<sup>o</sup>, así como de los del 2<sup>o</sup> grupo secundario del sistema periódico.

5 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque, a los ésteres de dioles a condensar, todavía impuros o ya en parte precondensados, se les adicionan reducidas cantidades de los catalizadores antes indicados y se calienta paulatinamente la mezcla con aumento progresivo de temperatura, finalizando el calentamiento en el vacío de 10 mm. de mercurio, a 10-50<sup>o</sup> C. por encima del punto de fusión del poliéster a obtener, bajo intensa agitación, hasta que se haya alcanzado la viscosidad del policondensado apropiada para la finalidad proyectada.

15 3.- Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado porque, las cantidades de catalizadores a emplear son menores que el 0,5% del peso molecular referido como componente catiónico a una molécula de diéster.

4.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque, se aplican asimismo mezclas de los catalizadores indicados antes.

20 5.- Procedimiento para la preparación de poliésteres lineales de elevado peso molecular a base de diésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de siete hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a primero de Febrero de mil novecientos cincuenta y dos.

VERBINGTE GLANZSTOFF-FABRIKEN, A.- G.

JAME ISERN MRALES

P. P.

