

10/11

228326

2 JUN. 1956

P - 14.517.-
R. 207. T/22967.-



228326

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de N.V. ONDERZOEKINGSINSTITUUT RESEARCH, entidad holandesa, establecida en Velperweg num.76, Arnhem, Holanda, por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE TEREFTALATOS DE POLIMETILENO MACROMOLECULARES " .-

Es generalmente conocida la preparación de tereftalatos de polimetileno por calefacción de glicoles de la serie $HO(CH_2)_nOH$, en donde n es un número entre 2 y 10, y ácido tereftálico o un derivado de este formador de esteres.

5

Para su aplicación como derivados del ácido tereftálico formadores de esteres pueden tomarse en consideración los esteres o semiesteres alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, especialmente los esteres alquílicos inferiores del ácido tereftálico, como el tereftalato de dimetilo.

10

En dicha preparación pueden distinguirse dos



1956

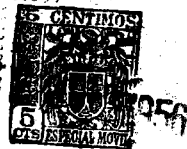
5 fases, esto es, una primera fase en la que el ácido tereftálico se esterifica con el glicol, o en la que el derivado del ácido tereftálico formador de esteres es transesterificado con el glicol, y una segunda fase en la que el tereftalato de bis-(hidroxialquilo), preparado en la primera fase, se policondensa.

10 Se han propuesto varios catalizadores para acelerar la esterificación o transesterificación, mientras que también la reacción de policondensación se influencia favorablemente por muchos catalizadores añadidos a la mezcla de reacción.

15 Los catalizadores de condensación pueden de este modo estar presentes desde el comienzo de la preparación o pueden añadirse también a la mezcla de reacción al final de la primera fase antes de iniciarse la reacción de policondensación por elevación de la temperatura y disminución de la presión.

20 Resultados muy satisfactorios han sido ya obtenidos utilizando acetato de cinc como catalizador de transesterificación y como catalizador de policondensación un compuesto de antimonio, preferentemente trióxido de antimonio.

25 Cuando se preparan tereftalatos de polimetileno a partir del ácido dimetil tereftálico, parecen ser lo más satisfactorias proporciones de 0,015% en peso de acetato de cinc y 0,02% en peso de trióxido de antimonio, basadas sobre el ácido dimetil tereftálico.



Se ha descubierto ahora que, de manera sorprendente, la velocidad de policondensación se acelera apreciablemente, o que puede disminuirse la temperatura a la cual se lleva a cabo la policondensación, si, de acuerdo con el invento, se añaden a las sustancias a condensar compuestos que tengan la fórmula:



donde R es un grupo alquilo o aralquilo con uno o más grupos OH unidos alifáticamente, y R₁, R₂ y R₃ pueden ser hidrógeno o grupos orgánicos, o sustancias de las que pueden formarse dichos compuestos en las condiciones de reacción.

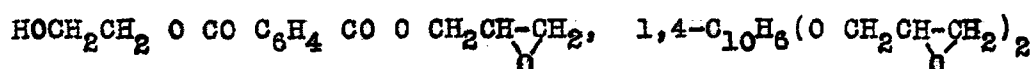
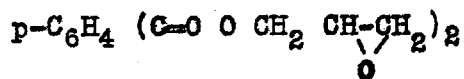
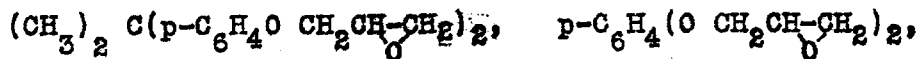
Ejemplos de los citados hidroxi-compuestos son:

20 (CH₃)₂ C(p-C₆H₄OCH₂CHOH CH₂OH)₂, (CH₃)₂ C(p-C₆H₄C=O O CH₂CHOH CH₂OH)₂, p-C₆H₄(OCH₂CHOH CH₂OH)₂, p-C₆H₄(C=O O CH₂CHOH CH₂OH)₂, CH₂OH CHOH CH₂OH, CH₂OH CHOH CHOH CH₂OH, 1,4-C₁₀H₈(OCH₂CHOH CH₂OH)₂ e isómeros, HOCH₂CH₂O C=O C₆H₄p OCH₂CHOH CH₂OH, HOCH₂CH₂O C₆H₄ O CH₂CHOH CH₂OH, HOCH₂CH₂C=O O CH₂CHOH CH₂OH.

Como ejemplos de sustancias a partir de las cuales pueden formarse los hidroxicompuestos mencionados, pueden citarse los epoxi-compuestos, por ejemplo:



1955



10 Para obtener el efecto deseado solamente es necesario añadir a la mezcla de reacción una pequeña proporción de las sustancias que han de utilizarse de acuerdo con el invento.

15 Cuando se parte del tereftalato de dimetilo, es generalmente suficiente una proporción de menos del 1% en peso, basada sobre el citado ftalato.

20 La adición de las citadas sustancias puede tener lugar antes de iniciarse o bien durante la fase de transesterificación o al iniciarse la fase de policondensación.

25 Los aceleradores de acuerdo con el invento se aplican preferentemente en combinación con trióxido de antimonio como catalizador de policondensación. Sin embargo, es también posible aplicar dichas sustancias en combinación con otros catalizadores utilizados para la fase de transesterificación y/o para la de policondensación, como óxido de cinc, borato de cinc, acetato de cinc, óxido de plomo,



acetato de cobalto, acetato cálcico, con lo cual se obtiene siempre un acortamiento considerable del proceso de policondensación.

5 Los polímeros preparados de acuerdo con el invento pueden trabajarse en la forma conocida para dar productos elaborados, especialmente hilos, fibras y películas. Las propiedades de los citados productos, como resistencia y alargamiento, no difieren de las de los productos preparados a partir de poliésteres con la misma viscosidad en
10 solución, pero preparados sin adición de las sustancias de acuerdo con el invento.

El invento se aclarará refiriéndose a los siguientes ejemplos.

EJEMPLO I.

15 En un recipiente de reacción de vidrio se calentó durante 2,5 horas a la presión atmosférica y con agitación, una mezcla que tenía la composición siguiente:

	Tereftalato de dimetilo	2400 partes en peso		
	etilenglicol	2240	"	"
20	acetato de cinc (0,015% en peso)	0,36	"	"
	trióxido de antimonio (0,020% en peso)	0,48	"	"
	2,2-bis(4-hidroxi-epoxipropoxifenil)propano (0,50% en peso)	12	"	"

25 Los porcentajes en peso están aquí basados sobre el tereftalato de dimetilo.



Durante la calefacción, la temperatura se elevó gradualmente de 140 a 215°C, mientras se separó por destilación metanol. Tan pronto como no hubo más separación de metanol y la transesterificación podía por tanto considerarse como terminada, el producto de reacción obtenido, y que consistía en el tereftalato de bis-2-hidroxi-5 etilo, se pasó a un autoclave con ferro de vidrio, en el que se continuó la calefacción con agitación a una temperatura de 282° C. Al mismo tiempo la presión se redujo gradualmente a 0,2 mm de Hg. Después de alcanzar una presión de 1 mm Hg la calefacción se continuó todavía durante 55 minutos. El vacío se suprimió entonces introduciendo nitrógeno seco.

El polímero obtenido era transparente como el agua y la viscosidad en solución ascendió a 0,73 (medida a 30° C en una solución al 1% en meta-cresol).

En las mismas condiciones, pero en ausencia de derivado de propano, se obtuvo un polímero con una viscosidad en solución de 0,49.

20 EJEMPLO II.

El procedimiento de acuerdo con el Ejemplo I se repitió, aunque con la diferencia de que el 2,2-bis(4-hidroxi-epoxipropoxi-fenil)-propano se añadió después de terminar la fase de transesterificación, pero antes de comenzar la fase de policondensación del proceso, y de que la policondensación se continuó durante 70 minutos después de que el vacío del aparato se disminuyó hasta 1 mm Hg. El po-



límero obtenido era transparente como el agua y tenía una viscosidad en solución de 0,94. El polímero preparado sin la adición, pero aparte de esto en las mismas condiciones, tenía una viscosidad en solución de 0,60.

5 EJEMPLO III.

Se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo II, pero con la diferencia de que la policondensación se continuó durante 90 minutos después de que la presión en el aparato se redujo a 1 mm. El polímero obtenido
10 era tan transparente como el agua y tenía una viscosidad en solución de 1,13. Sin la adición se obtuvo un polímero con una viscosidad de 0,70.

EJEMPLO IV.

Se repitió el procedimiento de acuerdo con
15 el ejemplo I con los mismos componentes de reacción, pero con las diferencias de que esta vez se añadieron 6 partes en peso de 2,2-bis(4-hidroxi-epoxipropoxi-fenil)-propano, correspondientes al 0,25% en peso, basado sobre el tereftalato de dimetilo, y que la fase de policondensación se con-
20 tinuó durante 70 minutos más, después de que la presión en el aparato se redujo a 1 mm Hg. El polímero transparente como el agua obtenido tenía una viscosidad en solución de 0,85. Sin la adición se obtuvo un polímero con una viscosidad en solución de 0,60.

25 EJEMPLO V.

Se repitió el procedimiento del Ejemplo I

228326

-2 JUN 195



5 con la única diferencia de que esta vez se añadieron 4,8 partes en peso de 1,4-bis(2,3-dihidroxi-propoxi)-benceno, correspondientes al 0,20% en peso, basado en el tereftalato de dimetilo. La viscosidad en solución del polímero transparente obtenido ascendió a 0,72, mientras sin la adición de derivado bencénico la citada viscosidad ascendió a 0,49.

EJEMPLOS VI y VII.

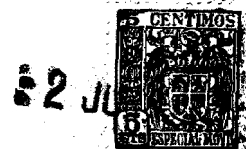
10 Se repitió el procedimiento según el Ejemplo V, pero la fase de policondensación se continuó esta vez durante 70 minutos y 90 minutos respectivamente, después que el vacío en el aparato se redujo a 1 mm. Hg. Los polímeros obtenidos tenían una viscosidad en solución de 0,98 y 1,11 respectivamente. Sin la adición, las citadas viscosidades ascendían a 0,60 y 0,70 respectivamente.

15 EJEMPLO VIII.

20 Se repitió el procedimiento de acuerdo con el ejemplo I, con las diferencias de que en vez de 12 partes en peso de 2,2-bis(4-hidroxi-epoxipropoxifenil)-propano, se añadieron 5,0 partes en peso de glicerina, correspondientes a 0,21% en peso, basado sobre el tereftalato de dimetilo, y de que la policondensación se continuó durante otros 70 minutos después de que la presión en el aparato disminuyó a 1 mm Hg. El polímero obtenido tenía una viscosidad en solución de 0,88. Sin la adición de glicerina, la viscosidad en
25 solución ascendió a 0,60.

EJEMPLO IX.

Realizando el procedimiento de acuerdo con



5 el Ejemplo VIII se añadieron 5 partes en peso de eritrita en vez de glicerina, correspondiendo la cantidad de eritrita al 0,21% en peso, basada sobre el tereftalato de dimetilo. El polímero obtenido tenía una viscosidad en solución de 0,81.

10 De los ejemplos anteriores, es evidente en primer lugar que, aplicando las sustancias de acuerdo con el invento, pueden obtenerse productos de policondensación en los que la viscosidad es apreciablemente superior a la de los poliesteres preparados sin las citadas sustancias, pero por lo demás en las mismas condiciones.

15 Además, puede deducirse de los citados ejemplos que en la preparación de poliesteres de una viscosidad determinada, la duración de la reacción se acorta considerablemente aplicando los nuevos aceleradores. Esto significa que procediendo de acuerdo con el invento la capacidad de producción de una instalación existente aumenta considerablemente.

20 Finalmente hay que señalar que el invento no está limitado de ninguna manera a las sustancias mencionadas en los ejemplos de la descripción.

25 Esta solicitud que corresponde a la presentada el 6 de Mayo de 1955 bajo el num.197.028, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



- 0 - N O T A - 0 -

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

5 1º.- Un procedimiento para la preparación de tereftalatos de polimetileno macromoleculares, caracterizado porque a las sustancias a condensar se le añaden compuestos de fórmula



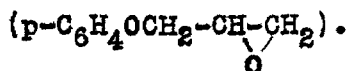
15 en donde R es un grupo alquilo o aralquilo, con uno o más grupos OH unidos alifáticamente, y R₁, R₂, y R₃ pueden ser hidrógeno o grupos orgánicos, o sustancias de las que puedan formarse dichos compuestos en las condiciones de reacción.

2º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque a la mezcla de sustancias a condensar se le añaden epoxi-compuestos.

20 3º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque se añade C(CH₃)₂

228326

2 JUN



4^o. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se añade glicerina.

5 5^o. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4 inclusive, caracterizado porque la reacción de policondensación se lleva a cabo también en presencia de trióxido de antimonio como catalizador de policondensación.

10 6^o. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5 inclusive, en el que se utilizan como materiales de partida glicol y un ester dialquílico del ácido tereftálico y se efectúa primeramente una transesterificación y a continuación una policondensación en la mezcla de reacción, caracterizado porque desde el principio de la
15 transesterificación están presentes los compuestos de fórmula R R₁-COH-COH-R₂R₃.

7^o. - Un procedimiento para la preparación de tereftalatos de polimetileno macromoleculares.

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

Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 2 JUN. 1956

P. A.

Alberto de Ezaburu
Por Poder