



267716

26 7716

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
Dr. KURT HERBERTS & CO. vorm. OTTO LOUIS
HERBERTS, de nacionalidad alemana, domi-
ciliada en WUPPERTAL-BARMEN, Christbusch
25 (Alemania); por: "PROCEDIMIENTO PARA
LA FABRICACION DE POLIESTER DEL ACIDO TE-
REFTALICO MODIFICADO, PARCIALMENTE CONDEN-
SADO, CONTENIENDO GRUPOS LIBRES DE HIDRO-
XILO".

—ooo000ooo—

Es sabido que los poliésteres del ácido tereftálico
de dioles, los cuales han sido modificados con alcoholes triva-
lentes o polivalentes, dan por resultado resinas solubles en-
durecibles al calor con los correspondientes catalizadores,
5 las cuales se emplean principalmente para fines de aislamiento
y para barniz al fuego.



En estos ésteres del ácido tereftálico se emplea como componente alcohólico una mezcla de glicoles, tal como glicol etilénico, glicol propilénico-1,2, glicol propilénico-1,3, glicoles de butano, etc, y polioles tales como glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano y pentaeritrita. Para la ulterior modificación se emplean ácidos dicarboxílicos y monocarboxílicos aromáticos y alifáticos, monoalcoholes alifáticos, y combinaciones monohidroxi y/o dihidroxi aromáticas.

15 Hasta ahora la técnica ha seguido preferentemente el procedimiento de obtener esta clase de poliesteres, no por esterificación directa de la mezcla alcohólica con ácido tereftálico, sino por reacción de ésteres de alcoholes alifáticos inferiores del ácido tereftálico, principalmente del éster dimetílico, con los dioles y polioles descritos más arriba. La razón de ello estriba en la insolubilidad y en el punto de fusión extremadamente alto del ácido tereftálico, por lo que el proceso de esterificación se retrasa considerablemente. Además, durante la esterificación se forma una mezcla viscosa difícilmente manejable de alcoholes y de ácido tereftálico no disuelto en ella. Estas circunstancias dan lugar en la reacción a sobrecalentamientos locales, descoloramientos y a una gelatinación prematura. Por otra parte un procedimiento en el que se dá un rodeo a través del éster del ácido tereftálico, tal como éster dimetílico del ácido tereftálico, resulta demasiado costoso, puesto que los ésteres dimetílicos del ácido tereftálico



que se venden en el mercado para la fabricación de fibras artificiales están sumamente purificados, lo cual es innecesario para la fabricación de las resinas de ácido tereftálico. Para ello se puede utilizar el ácido tereftálico técnico mucho más barato, y además mediante la esterificación directa se pueden economizar los gastos de la preparación y purificación del éster metílico.

Se conocen varios procedimientos en los que para la preparación de poliésteres lineales del ácido tereftálico se recomienda una esterificación directa del ácido tereftálico con glicol. Todos estos procedimientos operan con muy grandes excesos de glicol (5 a 10 veces más que la teoría) o a altas presiones. Para la preparación de éster glicérico del ácido tereftálico por esterificación directa se conoce hasta ahora solamente un procedimiento, en el que el desarrollo continuo de la reacción se logra mediante la adición de grandes cantidades del costoso acetato butilglicólico.

Se ha descubierto ahora que en forma técnicamente sencilla, y a partir de ácido tereftálico en polvo no esterificado se pueden preparar en una reacción reposada poliésteres del ácido tereftálico conteniendo grupos libres de hidroxilo, si en una mezcla calentada aproximadamente hasta 140-170°C de 20-40 % equivalente de uno o varios alcoholes bivalentes y 20-40 % equivalente de uno o varios alcoholes tri o polivalentes, se incorporan,



agitando al mismo tiempo, 15-25 % equivalente de ácido tereftá-
lico en polvo, si se aumenta la temperatura lo más rápidamente
posible hasta unos 185-195°C, si después de la destilación
aproximadamente del 10% del agua de esterificación calculada
60 (referido a la cantidad total del ácido tereftálico utilizado)
se incorporan adicionalmente 15-25 % equivalente de ácido te-
reftálico en polvo, se conserva entonces la temperatura hasta
unos 190-230°C hasta que se vuelva clara la resina, es decir
hasta que todo el ácido tereftálico, como éster, haya pasado
65 a solución, trabajando ahí con una columna de reflujo y arras-
trando con el agua de esterificación no más de aproximadamente
el 10 % del alcohol bivalente utilizado y, si después, por ca-
lentamiento al vacío, se destilan subproductos, por ejemplo
acroleína y porciones de bajo peso molecular, y se prosigue
70 la condensación hasta el grado de condensación deseado. La mar-
cha de temperatura antes citada es necesario porque la reacción
(esterificación) comienza a unos 190°C. Es conveniente aumen-
tar la primera cantidad de ácido tereftálico ligeramente por
debajo de la temperatura de esterificación, o un poco por en-
75 cima, y agregar entonces el resto del ácido tereftálico cuan-
do la reacción alcanza el grado característico (destilación
de aproximadamente el 10 % del agua de esterificación calcu-
lada). La columna de reflujo tiene que estar acondicionada de
manera que al gua de condensación que sale por la cabeza de la



80 misma tenga una temperatura aproximadamente de 100-125°C. De este modo se consigue que la mezcla reaccionante no salga más del 10 % aproximadamente del glicol incorporado al principio, con el agua de condensación. Cuanto mayor sea la cantidad del glicol arrastrado tanto más antieconómico es el procedimiento. Por consiguiente

85 te hay que mantener lo más baja posible la cantidad de glicol arrastrado y, por consiguiente, del exceso utilizado de glicol. Sin embargo es difícil mantener la cantidad del glicol arrastrado muy por debajo del citado porcentaje. La temperatura de la mezcla reaccionante aumenta lentamente hasta unos 230°C a medida

90 que vá aumentando la esterificación. La reacción determina en un preparado de 1000 kilos después de unas 80-90 horas. Toda la reacción se realiza bajo nitrógeno o atmósfera de anhídrido carbónico. De este modo se obtienen resinas claras que se distinguen más ventajosamente, sobre todo en el shock térmico.

95 El índice de acidez de los poliésteres obtenidos tiene que ser inferior a 10; Según el procedimiento sugerido por el invento es factible sin ninguna dificultad conseguir índices de acidez de 2-5 aproximadamente. Antes de acabar la esterificación, la mezcla reaccionante tiene que hacer reaccionado totalmente,

100 es decir no debe contener ácido tereftálico libre ni glicol libre, pues de lo contrario los barnices preparados con estas resinas tendrían propensión a enturbiarse durante su almacenamiento, debido a la precipitación de los constituyentes no transformados.



105 Como catalizadores para la esterificación se emplean productos en si ya conocidos, por ejemplo acetato de cinc o de plomo.

El tratamiento al vacío que sigue a la reacción de esterificación puede llevarse a cabo, por calentamiento hasta 110 temperaturas de unos 200-210°C, con un vacío por ejemplo de 20 mm. El tratamiento al vacío tiene la finalidad de eliminar de la mezcla reaccionante los productos de esterificación de bajo peso molecular así como los productos de descomposición, con el fin de mejorar así las propiedades de los productos fi- 115 nales, por ejemplo con relación a la resistencia al envejecimiento. Además se prosigue así la condensación de la resina de poliester. Se interrumpe el tratamiento al vacío al llegar al deseado grado de condensación, lo cual se puede reconocer, por ejemplo, por medición de la viscosidad.

120 Considerados desde el punto de vista de la industria de barnices, los productos finales obtenidos de esta manera son productos intermedios los cuales, por cocción en el alambre, se convierten más tarde en productos de condensación de alto peso molecular. Para obtener resultados perfectos en el barniz para 125 alambres, los productos intermedios han de tener un determinado grado de condensación. Este se puede comprobar por la viscosidad de los productos de esterificación. El tratamiento al vacío debe interrumpirse convenientemente cuando el producto de la reacción tenga una viscosidad de 600 a 750 cp (1 parte de resi- 130 na disuelta en 2,5 partes de m-cresol, medido a 25°C.):

Las propiedades de los productos de condensación y



de los barnices para alambre fabricados a partir de ellos dependen de la elección de los alcoholes. Como alcohol bivalente se emplea de preferencia glicol etilénico y, como alcohol tri-
135 valente o polivalente, glicerina.

De decisiva importancia para las propiedades de los barnices fabricados a partir de resinas es la elección de las relaciones de cantidades entre el ácido tereftálico, glicol y glicerina. Una forma de realización particularmente ventajosa
140 del procedimiento según el invento consiste en el empleo de 29 - 36% equivalente de glicol etilénico, 25-34% equivalente de glicerina y un total de 35-40 % equivalente de ácido tereftálico. Después del envejecimiento, los poliésteres preparados de esta manera tienen propiedades mecánicas y eléctricas particularmente buenas, y están indicados preferentemente para el
145 barnizado de conductores eléctricos, sobre todo alambres.

El ácido tereftálico es bastante más barato que el éster dimetílico. El hecho de que a pesar de ello se haya empleado hasta ahora el éster dimetílico debido a que no existía
150 un procedimiento útil haciendo uso del ácido tereftálico libre. En escala experimental se pueden obtener también, desde luego, poliésteres del ácido tereftálico con el ácido libre. Pero todos los procedimientos conocidos hasta ahora dan por resultado productos con elevados índices de acidez. Estos barnices son,
155 en parte, turbios desde un principio, o se enturbian después



de poco tiempo de conservación. Esto dá lugar a un curso irregular sobre el alambre, y los barnices no son aprovechables para fines industriales.

160 Si se trabaja de acuerdo con el procedimiento del invento, no solo se tiene entonces la ventaja de poder utilizar el ácido libre barato, sino que el procedimiento, en su conjunto, puede realizarse más económicamente y con mayor sencillez técnica. El éster tiene el gran inconveniente de que se sublima fuertemente, lo cual dá lugar a taponamientos de la columna de
165 destilación, siempre que no se utilice un agente de arrastre muy eficaz. Pero incluso empleando un agente de arrastre, con preparados de gran volúmen en escala técnica, la sublimación están grande que se producen taponamientos de la referida columna. En el procedimiento sugerido por el invento, no es necesario emplear
170 ningún agente de arrastre. El ácido tereftálico se sublima solo por encima de 300°C. En toda la reacción no se llega nunca a esta temperatura, y por lo tanto no se produce ninguna sublimación. Además en los procedimientos ya conocidos hay que trabajar con un considerable exceso de glicoles.

175

EJEMPLO 1:

En una caldera de condensación de tipo corriente que tiene una columna suficientemente alta y que, además, permite hacer la reacción en una atmósfera inerte, se echan 3,1 mol/partes de glicol etilénico y 2,4 mol/partes de glicerina. Con un

26 7716



180 preparado, por ejemplo, de 1000 kg, la caldera tiene convenientemente un volumen de 1150 ltr. y, la columna, una longitud de unos 3 m. La longitud de la columna y la cantidad del agua refrigerante enviada a través de ella tienen que estar ajustadas de manera que el agua de condensación que sale del refrigerador
185 tenga una temperatura hasta unos 120°. La temperatura del agua refrigerante asciende entonces a unos 18 a 22°. Se tiene la posibilidad de trabajar también solamente con refrigeración por aire, pero dado este método de trabajo, se tienen tiempos de esterificación demasiado largos.

190 El glicol y glicerina se calientan en la caldera hasta 160°. 2 mol/ partes de ácido tereftálico se introducen agitando fuertemente, a esta temperatura. La introducción tiene que hacerse lo más deprisa posible. Luego se sube la temperatura lo más rápidamente posible hasta unos 190°. En este momento
195 comienza la esterificación y el desdoblamiento del agua. Cuando se ha transformado aproximadamente el 10% del agua de condensación (calculado sobre todo el ácido tereftálico, incluido el 50% que falta todavía), se agregan adicionalmente 2 mol/partes de ácido tereftálico. Se prosigue el calentamiento. Con esto
200 la temperatura de la mezcla sube lentamente hasta unos 230°. Al cabo de un tiempo total de unas 96 horas con un preparado de 1000 kg se ha transformado la cantidad teórica de agua, y la resina se clarifica. Tiene entonces una viscosidad de unos 200

26 77 10



205 a 300 cP 1 : 2,5 en m-cresol, y un índice de acidez de 3,6. Por
tratamiento al vacío se aumenta la viscosidad hasta 600 a 750
cP 1 : 2,5 en m-cresol. Un barniz preparado a base de esta re-
sina, con las conocidas adiciones de agentes endurecedores,
agentes humectantes y disolventes de corte, fué aplicado en una
210 máquina barnizadora de alambre con una longitud de horno de 2,7
m, a una temperatura de éste de 400° y con una pasada repetida
ocho veces, sobre un hilo de cobre de 0,8 mm de diámetro. Con
la velocidad de avance de 5,5 m/min se obtuvo un recubrimiento
de barniz de 50 a 54 my. El recubrimiento de barniz obtenido
tiene las siguientes propiedades:

215 Dureza: 3 H

Resistencia al enrollamiento después del alargamiento previo: 15%.

Resistencia del aislamiento al cabo de 1 hora a 140°: 388 Mohm. km.

Índice de raspadura: 35

Envejecimiento según Bosch S a 150° 0/0/1.

220 Tensión disruptiva: 5040 voltios.

Ductilidad de la película de barniz después del envejecimiento a
200°C durante 39 horas:

Alargamiento de rotura = 25%

EJEMPLO 2:

225

Análogamente al ejemplo 1 se prepara la resina a par-
tir de 4 mol/partes de ácido tereftálico.

267716



3,8 mol/partes de glicol etilénico.

1,8 mol/partes de glicerina.

0,5 mol/partes de acetato de cinc.

230

El índice de acidez es de 2,2. El agua de condensación contiene 0,3 mol/partes de glicol. Un recubrimiento de barniz preparado de ahí lo mismo que en el ejemplo 3 presenta, con una capa de unos 46 my, los siguientes valores:

Dureza: 4 H.

235

Resistencia al enrollamiento después del alargamiento previo: 15%.

Índice de raspadura: 52

Tensión disruptiva: 4400 voltios.

Resistencia del aislamiento al cabo de 1 hora a 140°: 310 Mohm. km.

Envejecimiento según Bosch S a 150° 0/0/1.

240

Ductilidad de la película de barniz después del envejecimiento a 200°C durante 39 horas:

Alargamiento de rotura: = 30%

245

Shock térmico: se dilata un hilo en un 15% y después, bajo una fuerte tracción de 12 kg/mm² de sección de hilo, se le enrolla sobre un mandril, cuya sección es 4 veces mayor que la sección del hilo ensayado. Al hilo enrollado de esta manera se le somete seguidamente a una temperatura de 240°C durante 24 horas. El recubrimiento de barniz no presenta entonces ningún agrietamiento.

250

Los valores de las propiedades de los recubrimientos

26 77 16



1961

de barniz fueron determinados de la siguiente manera:

Dureza: el valor indicado es el grado de dureza de una mina de lapiz con la que no se puede raspar ya el aislamiento de barniz de un trozo de hilo en estado de recepción, hasta llegar al conductor brillante; (de acuerdo a DIN (Norma Industrial Alemana) 46 453).

Resistencia al enrollamiento después del alargamiento previo: el porcentaje indicado es el alargamiento máximo al que puede ser sometida una muestra de hilo barnizado sin que se desgarre o salte la capa de barniz al arrollar seguidamente el hilo alrededor del propio diámetro.

Indice de raspadura: la cifra indicada es el número de raspaduras que se requieren en un aparato de ensayo sistema NEMA (National Electrical Manufacturers Association) MW 15 - 1955, para rebajar la capa de barniz hasta llegar al conductor brillante.

Envejecimiento según Bosch: se comprueba la propensión de la capa de barniz al agrietamiento durante el arrollamiento de 30 espiras por lo menos, con fuerte tracción (12 kg/mm^2 sección de conductor con una velocidad de arrollamiento de 260 - 280 vueltas/min) en un diámetro triple al del hilo, a saber:

- a) con un hilo que no esté envejecido;
- b) con un hilo envejecido 96 horas a 150° C , y seguidamente arrollado;
- c) con un hilo que ha sido arrollado en estado no

267716

26 MAY



275 envejecido y que a continuación ha sido sometido a un envejecimiento durante 96 horas a 150° C.

Los valores 0/0/1 indicados significan que, en los métodos de ensayo a y b, no se produce ninguna grieta y, en el método c, solamente unas pocas grietas en la capa de barniz.

280 Ductilidad de la película de barniz después del envejecimiento: un hilo es envejecido durante 39 horas a 200° C y, a continuación, alargado. El valor señalado para el alargamiento de rotura denota el alargamiento del hilo en tantos por ciento, en el que se desgarró el recubrimiento de barniz.

285

----- N O T A -----

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

290

1.- Procedimiento para la fabricación de poliéster del ácido tereftálico modificado, parcialmente condensado, conteniendo grupos libres de hidroxilo, caracterizado porque en una mezcla calentada hasta unos 140 - 170° C de 20-40% equivalente de uno o varios alcoholes bivalentes y 20-40% equivalente de uno o varios alcoholes tri o polivalentes, se incorporan 15-25% equivalente de ácido tereftálico en polvo agitando intensamente, se aumenta la temperatura lo más rápidamente posible hasta unos 185-195°, después de la destilación aproximadamente del 10% del agua de esterificación calculada se incorpora adicionalmente un 15-25%

295



26 7716

equivalente de ácido tereftálico en polvo y entonces se mantiene la temperatura en unos 190-230° C hasta que se vuelva clara la resina, es decir, hasta que todo el ácido tereftálico, como
300 éster, ha pasado a solución, en lo cual se trabaja con una columna de reflujo y con el agua de esterificación no se arrastra más del 10% del alcohol bivalente utilizado, y después mediante el calentamiento al vacío se destilan subproductos y porciones de bajo peso molecular y se prosigue la condensación hasta el grado
305 deseado.

2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque como alcohol bivalente se emplea glicol etilénico y, como alcohol trivalente o polivalente, glicerina.

3.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos
310 1 y 2, caracterizado porque se emplea un 29-36% equivalente de glicol etilénico, 25-34% equivalente de glicerina y un total de 35-40% equivalente de ácido tereftálico.

4.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos
315 1 - 3, caracterizado porque se emplea una columna de reflujo, y la temperatura de la fase del vapor en la cabeza de la columna es de unos 120°.

5.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1-4, caracterizado porque se emplea un catalizador de esterificación.

320 6.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1-5-, caracterizado porque la reacción se hace bajo nitrógeno o en atmósfera CO₂.



7.- PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE POLIESTER
DEL ACIDO TEREPHTALICO MODIFICADO, PARCIALMENTE CONDENSADO,
325 CONTENIENDO GRUPOS LIBRES DE HIDROXILO.

Tal como se describe y reivindica en la presente Me-
moria Descriptiva, que consta de quince hojas escritas a má-
quina por una sola cara.

Madrid, 26 MAY. 1961

Carlos J. J. J.