

P.- 22.561

B 407

"Terlenka production
with H₂ SO₄"

276 967



3 MAY. 1962

276 967

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 N A

por VEINTE años

a nombre de N.V. ONDERZOEKINGSINSTITUUT RESEARCH, entidad holan-
desa, establecida en Velperweg 76, Arnhem, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE TEREFTALATOS DE POLI-
METILENO MACROMOLECULARES".

El invento se refiere a un procedimiento para la prepara-
ción de tereftalatos de polimetileno macromoleculares, en cuyo
procedimiento se efectúan sucesivamente un intercambio de ester
y una policondensación en una mezcla de uno o más glicoles y un
5 ester dialcohólico de ácido tereftálico y a los artículos con-
forma hechos con estos polímeros.

En general, se conocen procedimientos del tipo arriba des-
crito. Conducen a productos cuyo valor del punto de fusión de-
pende del glicol empleado. Los polímeros que se preparan usando
10 etilenglicol tienen, a las viscosidades que hacen posible tratar

276312



los para obtener hilos, películas u otros artículos con forma,
un punto de fusión cristalino de 253 a 255°C.

5 En la misma gama de viscosidad, los polímeros preparados
usando homólogos de etilenglicol tienen un punto de fusión cris-
talino más bajo. Por ejemplo, los poliésteres del ácido teref-
tálico y del tetramerilenglicol tienen un punto de fusión cris-
talino entre 218 y 219°C.

10 Se ha encontrado ahora que, usando los mismos materiales
de partida, es posible preparar tereftalatos de polimetileno ma-
cromoleculares con puntos de fusión cristalinos más bajos de lo
que ha sido el caso hasta ahora.

15 El invento consiste en que, en procedimientos del tipo arri-
ba indicado, antes de que la policondensación haya terminado, se
añade a la mezcla de reacción un ácido inorgánico no volátil y
enérgico, en una cantidad de hasta 0,02% en peso, referida al pe-
so del tereftalato de dialcoholo.

20 Como ácidos inorgánicos no volátiles y enérgicos pueden
usarse, por ejemplo, el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico y el
ácido arsénico. Sin embargo, de preferencia, se emplea el ácido
sulfúrico. La medida en que se reduce el punto de fusión depen-
de del ácido inorgánico que se use.

La cantidad mínima del ácido inorgánico que puede ser usa-
da es, en general, de 0,001% en peso, referida al peso del teref-
talato de dialcoholo.

25 El ácido inorgánico puede añadirse a la mezcla de reacción
en varias etapas de la preparación del polímero. Esto implica
que, por ejemplo, puede estar ya presente durante el intercambio
de ésteres.

30 Si el ácido inorgánico se usa en cantidades relativamente
grandes, por ejemplo de más de aproximadamente 0,004% en peso,

276901



5 puede ocurrir una perturbación en el intercambio de ésteres. Si se usan estas cantidades de ácido relativamente grandes, el ácido no se añade, por tanto, de preferencia, a la mezcla de reacción hasta que haya terminado el intercambio de ésteres.

5 Si se usan cantidades relativamente pequeñas del ácido inorgánico, no se tropieza con dificultades durante el intercambio de ésteres.

10 La adición del ácido inorgánico después de que el intercambio de ésteres ha terminado, dá como resultado, sin embargo, que el punto de fusión cristalino se reduzca en medida menor. Puede evitarse este inconveniente, ya sea aumentando la cantidad del ácido inorgánico, ya sea introduciendo, después de la adición del ácido y antes del comienzo de la policondensación, un tratamiento térmico a presión atmosférica o a presión que solo se ha reducido ligeramente en relación con la atmosférica.

15 Para el intercambio de ésteres y para la reacción de policondensación, pueden emplearse los catalizadores usuales, por ejemplo óxido de plomo, acetato de cinc, acetato de manganeso o acetato de calcio para el intercambio de ésteres y óxido de plomo u óxido de antimonio para la policondensación. Sin embargo, se hace uso preferentemente de acetato de cinc y óxido de antimonio, empleándose el primero de ellos, por ejemplo en una cantidad de 0,015% en peso y el último en una cantidad de 0,02% en peso, referidos al tereftalato de dialcoholo.

25 Se ha visto asimismo que las cantidades de los catalizadores aplicados afectan a la medida en que se reduce el punto de fusión cristalino. Si se aumenta la cantidad de acetato de cinc, el punto de fusión se reduce en menor medida a igualdad de las demás condiciones de la reacción.

30 Las medidas tomadas de acuerdo con el invento, no solo ha-

276967

-3



cen que cambie el punto de fusión cristalino de los poliésteres, sino también la velocidad a la cual cristalizan, porque una reducción del punto de fusión cristalino supone una disminución en la velocidad de cristalización.

5 Esto significa que, entre la temperatura de transición vítrea y el punto de fusión cristalino, el polímero modificado puede mantenerse en el estado plástico durante un tiempo relativamente largo.

10 Por consiguiente, en dicha gama de temperatura ha resultado posible en la práctica que los polímeros modificados sean trabajados como si se tratara de un material plástico.

15 Efectivamente, no solo los poliésteres modificados pueden usarse como adhesivo por encima del punto de fusión cristalino, sino también entre este punto de fusión y la temperatura de transición vítrea. Por ejemplo, los hilos y las fibras hechos de los poliésteres modificados pueden aumentar la cohesión en fieltro o papel calentando un fieltro o papel formados de una mezcla de dichas fibras y otras fibras durante un corto tiempo, por ejemplo con compresión simultánea, a una temperatura entre

20 la temperatura de transición vítrea y el punto de fusión cristalino. De esta manera, las fibras mencionadas en primer lugar forman una trabazón entre las otras fibras.

25 Esto es especialmente importante en la fabricación de papel y de productos afieltrados a partir de tereftalato de polietileno. En esta fabricación puede hacerse uso de una mezcla de las fibras usuales de tereftalato de polietileno y de las fibras de acuerdo con el invento. Al calandrar en caliente la mezcla de fibras llevadas a la forma de bandas o de hojas de papel, las fibras obtenidas de acuerdo con el invento efectúan la adherencia mútua.

30

2762



El invento se aclarará todavía por medio de unos cuantos ejemplos a los cuales, sin embargo, no queda limitado.

EJEMPLO I

5 En un recipiente de reacción se calienta durante 2,5 horas, a presión atmosférica y con agitación, una mezcla de:

| | |
|--|---------------------|
| Tereftalato de dimetilo | 2400 partes en peso |
| Etilenglicol | 2220 partes en peso |
| Acetato de cinc (0,015% en peso) | 0,36 partes en peso |
| Oxido de antimonio (0,020% en peso) | 0,48 partes en peso |
| 10 Acido sulfúrico del 96% (0,0033% en peso) | 0,08 partes en peso |

Los porcentajes en peso que se mencionan en este Ejemplo y los siguientes, están calculados sobre el tereftalato de dimetilo.

15 Durante el calentamiento, la temperatura se elevó gradualmente desde 170 a 215°C, expulsándose metanol por la destilación. Tan pronto como ya no escapaba más metanol y, por tanto, el intercambio de ésteres podía considerarse como terminado, el producto de reacción resultante consistente en bis(Hidroxil-2-
20 etil) tereftalato se transfirió a una autoclave. En esta autoclave se prosiguió el calentamiento a 282°C, con agitación, y la presión se redujo a menos de 1 mm. Después de que la mezcla hubo sido calentada durante 1,5 horas, se suprimió el vacío con ayuda de nitrógeno seco.

25 El polímero obtenido tenía una viscosidad específica de 0,505 (medida a 30°C en una solución al 1% en metacresol), estando el punto de fusión cristalino entre 215 y 220°C.

EJEMPLO II

30 Se repitió la preparación de tereftalato de polietileno de la manera descrita en el ejemplo I, salvo que se usaron 0,54 par

276907



tes en peso de acetato de cinc (0,0225% en peso). En este caso, el punto de fusión cristalino del polímero obtenido estaba entre 242 y 245°C, siendo de 0,619 la viscosidad específica.

5 Esto demuestra que un aumento en la cantidad de acetato de cinc hace que el punto de fusión sea más alto.

EJEMPLO III

Se repitió el procedimiento descrito en el Ejemplo I, salvo que se usó el acetato de cinc en una cantidad de 0,45 partes en peso (0,019% en peso). En este caso, el punto de fusión del polímero preparado estaba entre 233 y 235°C, siendo de 0,515 la viscosidad específica.

Si, en este caso, la cantidad de ácido sulfúrico se reducía a 0,04 partes en peso, entonces el punto de fusión cristalino aumentaba hasta estar dentro de la gama de 239 a 244°C, subiendo a 0,616 la viscosidad específica.

Resultaba posible hilar los polímeros así obtenidos para obtener hilos y fibras, de la manera usual para tereftalatos de polietileno no modificados.

EJEMPLO IV

20 En un recipiente de reacción, se calentó durante 2,5 horas, a presión atmosférica, con agitación, una mezcla de:

| | |
|--|---------------------|
| Tereftalato de dimetilo | 2400 partes en peso |
| Etilenglicol | 2220 partes en peso |
| Acetato de cinc (0,015% en peso) | 0,36 partes en peso |
| 25 Oxido de antimonio (0,020% en peso) | 0,48 partes en peso |

Durante el calentamiento, la temperatura se hizo subir gradualmente desde 170°C a 215°C, expulsándose metanol por destilación.

30 Tan pronto como ya no escapaba más metanol y, por tanto, el intercambio de ésteres podía considerarse como terminado, el pro-

276967



ducto de reacción resultante, consistente en bis, (hidroxi-2-etil) tereftalato, se transfirió a una autoclave.

Después de añadir 0,24 partes en peso (=0,01% en peso) de ácido sulfúrico de 96%, se continuó el calentamiento a 282°C con agitación y la presión se redujo a menos de 1 mm. Después de que la mezcla había sido calentada durante 1,5 horas, se suprimió el vacío con ayuda de nitrógeno seco.

El polímero obtenido tenía una viscosidad específica de 0,40, estando el punto de fusión cristalino entre 216 y 218°C.

EJEMPLO V

Se repitió la preparación de tereftalato de polietileno de la manera descrita en el Ejemplo IV, salvo que se añadieron 0,36 partes en peso de ácido sulfúrico (0,015% en peso).

En este caso, el punto de fusión cristalino del polímero obtenido estaba entre 198 y 200°C, siendo de 0,542 la viscosidad específica.

EJEMPLO VI

Se repitió la preparación de tereftalato de polietileno de la manera descrita en el Ejemplo IV, salvo que, después de la adición del ácido sulfúrico la mezcla se calentó a 280°C durante una hora a presión atmosférica. Luego, la presión fue reducida a menos de 1 mm., bajo cuya presión se continuó el calentamiento durante 1,5 horas.

En este caso, la viscosidad específica fué de 0,521, estando el punto de fusión cristalino entre 153 y 156°C.

EJEMPLO VII

Se repitió la preparación descrita en el Ejemplo VI salvo que se añadieron 0,12 partes en peso de ácido sulfúrico del 96% y que el calentamiento se realizó durante 50 minutos a 280°C bajo presión atmosférica.

276967



En este caso, la viscosidad específica fué de 0,459, estando el punto de fusión cristalino entre 227 y 228°C.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 5 de Mayo de 1961, bajo el Núm. 264.446, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

10 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:

15 1º.- Un procedimiento para la preparación de tereftalatos de polimetileno macromoleculares, en cuyo procedimiento se efectúan sucesivamente un intercambio de ésteres y una policondensación en una mezcla de 1 o más glicoles y un ester dialcohílico de ácido tereftálico, caracterizado porque antes de que la policondensación esté terminada, se añade a la mezcla de reacción un ácido inorgánico, enérgico y no volátil en una cantidad de hasta 0,02% en peso, referida al peso de tereftalato de dialcoholo.

20 2º.- Un procedimiento según el punto 1º, caracterizado porque el ácido es ácido sulfúrico.

25 3º.- Un procedimiento según el punto 2º, en el cual se usa ácido sulfúrico en una cantidad de más de 0,004% en peso, referida al ester dialcohílico del ácido tereftálico, caracterizado porque el ácido se añade a la mezcla de reacción después del intercambio de ésteres pero antes del comienzo de la policondensación.

30 4º.- Un procedimiento según el punto 3º, caracterizado por

276937



que, después de la adición del ácido sulfúrico, pero antes de la policondensación, la mezcla de intercambio de ésteres es ca lentada a por lo menos 250º de preferencia a 280º C, a presión atmosférica o a una presión que solo está ligeramente reducida con respecto a la atmosférica.

5 59.- Un procedimiento para la preparación de tereftalatos de polimetileno macromoleculares.

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

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

Madrid,

3 MAY. 1962

P.A.

Alberto de Elzabur
Por Poder