



301747

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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals Meister Lucius
& Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M)
Hoechst (Republica Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE TEREFALATO DE POLIMETILENO
MACROPOLIMERO PIGMENTADO".

- - - - -

Memoria descriptiva

Los tereftalatos de polimetileno son conocidos como materias
primas formadoras de fibras y de películas. Su obtención se veri-
fica por policondensación con glicoles de ácido tereftálico o de
un derivado formador de ésteres del ácido tereftálico. Como glico
5 les son de considerar los glicoles alifáticos con 2 a 6 átomos
de carbono, como el glicol etilénico o el 1,4-dimetilol-ciclohe
xano. Preferiblemente, se parte de un éster del ácido tereftálico
con un alcohol alifático inferior, como metanol o etanol, que se

28



301747

10 transesterifica con el diol en un bis-beta-hidroxiéster del ácido tereftálico. Mediante condensación sucesiva a presión reducida y temperatura aumentada, se obtiene la longitud de cadena y respectivamente la viscosidad deseada del condensado. El poliéster de ácido tereftálico y de glicol etilénico tiene una particular importancia técnica.

15 Para la obtención del tereftalato de polietileno, es conocido el procedimiento de ejecutar la policondensación en un adecuado recipiente de reacción, en presencia de un catalizador, calentándose el bis-(beta-hidroxietyl)-tereftalato a 275° C. Al propio tiempo, se reduce paulatinamente la presión de modo que, al alcanzarse la temperatura de 275° C., reine una presión de 0,3 mm.

20 Asimismo, para el mateado o el teñido del poliéster obtenido, es conocido el procedimiento de añadirle a la mezcla de reacción, antes de la transesterificación o antes de la policondensación, agentes de mateado o pigmentos, como dióxido de titanio, litopón, hollín o colorantes inorgánicos, en forma de dispersión o de suspensión. Sin embargo, se ha comprobado que por los procedimientos conocidos se obtiene una distribución no óptima de los agentes de mateado o pigmentos en la masa de fusión. Si se reduce con demasiada rapidez la presión en la cámara de reacción, entonces, sobre todo en presencia de agentes de dispersión de carácter superficialmente activo, se producen con gran facilidad retrasos en la ebullición, con formación de aglomerados constituidos por los agentes de mateado o pigmentos añadidos que, durante el hilado del policondensado, son causa de perturbaciones de esta operación debidas a obstrucciones de los filtros. Además, se ha comprobado que la viscosidad de la masa de fusión sufre la desfavorable influencia de una mala distribución del pigmento, que origina también dificultades durante el hilado.



301747

Ahora bien, se ha comprobado que pueden obtenerse, por poli-
40 condensación de bis-(beta-hidroxialquil)-tereftalatos, tereftalatos
de polimetileno macropolimeros, mateados o pigmentados si, al em-
pezar la policondensación a una temperatura constante de la masa de
fusión en un campo de temperatura de 230 a 250° C., se reduce por
grados la presión a menos de 1 mm., y sólo entonces se aumenta la
45 temperatura a 272 - 278° C.

Ahora bien, se ha hecho la sorprendente comprobación de que, por
el procedimiento de la invención, no se forma aglomerado alguno de
agente de mateado o de pigmento, de modo que los agentes de mateado
o pigmentos añadidos se encuentran en estado de fina distribución
50 en el policondensado. Asimismo, fué sorprendente comprobar que la
distribución de las longitudes de cadena en los tereftalatos de
polimetileno obtenidos por el procedimiento de la invención es dis-
tinta de la que se obtiene en los procedimientos de obtención cono-
cidos. A temperaturas entre 230 y 250° C. y a una presión de 1 mm.
55 y menos, la masa de fusión es aún poco viscosa, de modo que con el
glicol destilado es posible eliminar los productos secundarios de
reacción que, de otro modo, empeoran fácilmente la materia prima
mejor de lo que es posible hacerlo por los procedimientos conoci-
dos. Una forma de ejecución especial del procedimiento de la in-
60 vención consiste en trabajar en dos grados, manteniéndose primero
a una presión de 1 a 0,3 mm. la temperatura de reacción de 230 a
250° C., y preferiblemente de 240° C., durante 1 a 5 horas, y pre-
feriblemente durante 2 a 3 horas, elevándose sólo después la tem-
peratura a 272 - 278° C. El procedimiento de la invención es ade-
65 cuado para la obtención de tereftalatos de polimetileno macromolecu-
lares y pigmentados partiendo de bis - (beta-hidroxialquil)-ésteres
del ácido tereftálico con glicol etilénico, glicol de propileno,



200

301727

70 glicol de butileno, 1,4-dimetilolciclohexano. Como agentes de pigmentación, pueden añadirse a la masa de fusión de dichos ésteres hollín, litopón, dióxido de titanio y colorantes inorgánicos, así como colorantes orgánicos. Como agente de mateado, se emplean preferiblemente dióxido de titanio y litopón.

El ejemplo siguiente explica el procedimiento de la invención con referencia a un método semiindustrial.

75 Ejemplo:

Se funden bajo atmósfera de nitrógeno, en un recipiente de acero inoxidable con dispositivo agitador, a 140 - 150° C., 12 partes de dimetiltereftalato y 5 partes de glicol etilénico. A continuación, se le añaden a la masa de fusión y se mezclan removiendo 3,7 partes de una dispersión al 6,5% de hollín en glicol etilénico, que contiene además un 10% referido a la cantidad de hollín, del producto de condensación de formaldehído y de ácido beta-naftalinsulfónico como agente de dispersión. La masa de fusión que se enfría entonces lentamente es calentada lentamente y, a una temperatura de aproximadamente 145° C., se añaden 0,02 partes de acetato de cinc, disueltas en 1 parte de glicol.

85 En el campo de temperatura comprendido entre 160 y 220° C., se ejecuta bajo presión atmosférica la reacción de intercambio de ésteres destilándose metanol y, al final, en parte glicol. La transesterificación dura aproximadamente 3 1/2 horas. El bis-
90 (hidroxietil)-tereftalato obtenido es introducido bajo presión en un recipiente de polimerización de acero inoxidable. Después de adicionar una parte de glicol etilénico y 0,4 partes de citrato de cinc, se lleva lentamente la temperatura de la masa de fusión a 240° C. aproximadamente, destilándose glicol con prudente
95 remoción. Una vez alcanzada la temperatura mencionada, se reduce



301747

poco a poco la presión en el recipiente de reacción mediante una bomba de vacío. Para ello, hay que respetar el siguiente programa:

- 100 - En 1 hora, a 240° C., reducción de la presión de 750 a 100 mm. (pasando por 600, 400, 200 mm.).
- En 1 hora, a 240° C., de 100 mm. a 10 mm. (pasando por 100, 70, 40, 10 mm.).
- 105 - En 1 hora, a 240° C., de 10 mm. a 0,3 mm. (pasando por 10, 5, 1, 0,3 mm.).

A los 15 minutos de alcanzarse la presión de 0,3 mm., se eleva la temperatura de 240° C. a 275° C. Después de 6 horas aproximadamente, la policondensación ha concluido. Se suprime el vacío y se llena entonces el espacio libre de reacción existente sobre la masa de polímero en fusión con nitrógeno a presión. El polímero fundido es expelido así por la presión del nitrógeno y, previo brusco enfriamiento en agua, granulado y secado.

110 El producto obtenido tiene una viscosidad interna de aproximadamente 800. El punto de ablandamiento se encuentra a 257° C.

115 El polímero contiene aproximadamente un 2% de hollín, presente en estado de finísima distribución.

De procederse de la manera descrita en este ejemplo, pero con la variante de que, con el programa de vacío, se verifica simultáneamente el aumento de temperatura, se obtiene un material muy fuertemente compenetrado de aglomerados de hollín.

120 La viscosidad interna (valor SV) es determinada en una solución al 1% en fenol y tetracloreto en la relación de mezcla 3 : 2 a 25° C., empleando el viscosímetro HS de Ubbelohde.

125 η rel. = $\frac{\text{tiempo de paso del disolvente}}{\text{de la solución}}$

28



- 1 X 1000 = valor SV;

η rel.

301747

130 Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania
 el día 9 de Julio de 1.963 bajo el número F 40 190 IVd/39 c,
 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Esta-
 tuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Conve-
 nio de la Unión.

REIVINDICACIONES

135 1). Procedimiento para la obtención de tereftalatos de poli-
 metileno macropolímeros, nateados o pigmentados, por policon-
 densación de bis-(beta-hidroxialquil)-tereftalatos, caracte-
 rizado por reducirse la presión por grados hasta menos de 1 mm.
 al empezar la policondensación, a una temperatura constante de
 la masa de fusión en el campo de temperatura comprendido entre
 140 230 a 250º C., y elevarse sólo entonces la temperatura a 272 -
 278º C.

2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por
 mantenerse a una presión de 1 a 0,3 mm. la temperatura de reac-
 ción de 230 a 250º C., y preferiblemente de 240º C., durante 1
 145 a 5 horas, y preferiblemente durante 2 a 3 horas.

3). PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE TEREFALATO DE POLIETI-
 LENO MACROPOLIMERO PIGMENTADO.

Esta Memoria consta de seis hojas foliadas y mecanografía-
 das por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 6 de Julio de 1.964

P. P. D.