



316639

316639

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 & Brünig, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M) - Hoechst (República Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA DISPERSION DE MATERIAS SOLIDAS EN LIQUIDOS Y/O MASAS DE FUSION"

Memoria descriptiva

Es sabido que la eficacia catalítica de los catalizadores de pende, dentro de amplios límites, de la superficie y de la distribución del catalizador en la mezcla de reacción. En vista de ello, los catalizadores son aplicados sobre soportes inorgánicos de gran des superficies. También se han descrito procedimientos según los cuales hay que moler finamente el catalizador y tratarlo durante - un tiempo prolongado en el molino vibratorio para conseguir un mejor fraccionamiento. Se propuso, además, producir por evaporación

316639

23



10 del catalizador sobre un soporte inorgánico, grandes superficies
y por tanto un aumento de la actividad. Se considera en ello como
un inconveniente la separación y respectivamente el desprendimien
to en escamas de la capa activa en partículas más o menos grandes,
que repercuten desfavorablemente en forma de heterogeneidad tanto
15 durante la elaboración de tales mezclas como también sobre las -
propiedades de los productos finales obtenidos con las mismas. A
ello se añade el que, en los procedimientos conocidos, una gran -
parte del catalizador no puede participar en la reacción debido al
espesor relativamente grande de la capa sobre la materia portado-
ra.

20 Por consiguiente, debido a los inconvenientes descritos, to-
dos estos métodos son inadecuados por la insuficiente fina distri
bución de las materias sólidas en las masas de reacción. Como la
velocidad de reacción depende en las reacciones catalíticas de la
concentración de centros verdaderamente activos, en tales casos de
25 mala distribución, hay que aumentar la concentración del cataliza
dor, lo que surte el efecto de arrastrar simultáneamente una con-
siderable proporción de materia de catalizador inactiva. A conse-
cuencia de ello, sufre no sólo la economía, sino también la posi-
bilidad de separación de estas materias de catalizador, presentes
30 en cantidad aumentada, de los productos de la reacción, y por tan
to también la calidad de los productos finales. Como es sabido, -
considerables cantidades no separadas de catalizador pueden causar
en la ulterior elaboración, alteraciones debidas a reacciones se-
cundarias y una inestabilidad química de los productos de la reac
35 ción. A su vez, los aglomerados mal distribuídos empeoran en la -
dispersión de pigmentos, en forma de puntos, la calidad de los -
productos finales.



316639

23

40 Ahora bien, constituye el objeto de la invención un procedimiento para la dispersión de materias sólidas en líquidos y/o masas de fusión, caracterizado por el hecho de que la materia sólida es introducida en - o aplicada sobre - un soporte orgánico que puede ser disuelto en el líquido o en la masa de fusión, o ser distribuido finamente en estado fundido, después de lo cual el soporte es disuelto en el líquido o en la masa de fusión y respectivamente es distribuido finamente por fusión.

45 El procedimiento según la invención puede ser aplicado en varios campos. En primer lugar, el procedimiento es adecuado para la introducción de catalizadores o mezclas de catalizadores en distribución finísima en mezclas cualesquiera de reacción, preferiblemente en la fabricación de polímeros o de productos de poli-condensación.

50 Mediante el procedimiento, se consigue un máximo de fina distribución del catalizador en la mezcla de reacción y por tanto un aumento del efecto catalítico.

55 Si hay que distribuir de manera particularmente fina materias sólidas en soluciones o en masas de fusión, se consigue este objeto, mediante el procedimiento de la invención, sin la formación de aglomerados perturbadores.

60 Como materias sólidas, son de considerar en primer lugar los metales o compuestos metálicos, como por ejemplo los óxidos o las sales metálicas de ácidos orgánicos o inorgánicos, y además los compuestos metalorgánicos o sales complejas que se aplican preferiblemente al soporte por evaporación, y precisamente, por regla general, en vacío. También los óxidos metálicos o los compuestos de metales transformables en el metal por reacción química son adecuados como materias sólidas. La aplicación de las materias sólidas -

316639

23



70 sobre el soporte puede verificarse, además, mediante la aplicación de las mismas en forma de soluciones y respectivamente dispersiones, y mediante sucesiva eliminación del disolvente. Además, es también posible distribuir las materias sólidas en macropolímeros por procedimientos ya conocidos para ello, y fabricar de estas mezclas partiendo de una solución, dispersión o masa de fusión cuerpos moldeados, como por ejemplo fibras, cintas, cerdas, alambres, películas, que tienen que servir como soporte. En este caso, la materia sólida para distribuir está incorporada en el soporte.

75 La distribución de las materias sólidas sobre los soportes o en ellos puede ser ejecutada, según el tipo y la elección del procedimiento de aplicación y respectivamente de incorporación, de manera continua o discontinua.

80 Según el procedimiento de la invención, pueden emplearse como soportes todas las materias orgánicas con las cuales pueden obtenerse películas o hilos auto-portantes. Por tanto, pueden emplearse para la obtención de soportes la celulosa y los derivados de celulosa, así como los productos naturales o sintéticos de proteínas, además de las resinas. Sin embargo, por razones de economía y respectivamente de versatilidad de sus propiedades, se emplean con preferencia, como materia portadora, fibras o láminas de plásticos sintéticos formadores de fibras y de películas, como por ejemplo poliolefinas o copolímeros de olefinas, poliamidas, polímidas, poliésteres, policarbonatos, poliacetales, poliéteres, compuestos polivinílicos y poliacrílicos o sus mezclas y copolímeros. Son también adecuados, como materia portadora, los polímeros químicamente modificados. La modificación se verifica químicamente por reacciones de sustitución o de adición, como polimerización por injerto, hidrólisis, acilación, o también por vía física, por ejemplo por irradiación

85

90

95

316639

23



ción o calentamiento en los aparatos técnicos previstos para ello. Como material de soporte se emplea ante todo el desperdicio obtenido en la producción corriente de fibras y de láminas sintéticas.

Los soportes en forma de láminas o de fibras pueden también ser orientados en uno o ambos lados por los métodos corrientes, - mediante estiramiento. Para conseguir efectos adicionales, como - por ejemplo un "efecto de depósito", (conocido en la quimioterapia), se puede también revestir la capa de materia sólida aplicada sobre un soporte mediante un revestimiento adicional con una solución, dispersión o masa de fusión del mismo material del soporte o de otros materiales formadores de película. Como, durante la disolución o la fusión del soporte, se aumenta con frecuencia la viscosidad del líquido o de la masa de fusión, pueden obtenerse efectos especiales, como por ejemplo, en las reacciones de polimerización, la manifestación precoz del conocido efecto de gel, que a su vez puede tener como efecto un aumento, a menudo deseado, de la velocidad de la reacción y un cambio en la distribución de los pesos moleculares. Por lo tanto, el soporte puede, en determinados casos, servir de espesante y es posible influir con su presencia en el sentido deseado sobre la fluidez de masas de fusión o de soluciones de polímeros. Como soportes, se emplean láminas o hilos según el tipo de la materia sólida, el método de la aplicación sobre el soporte o de introducción en el mismo, así como el fin de empleo.

La elección del soporte en cuanto a su composición depende de las condiciones de reacción de cada caso, como tiempo, temperatura, presencia de disolvente o tipo de los componentes de la reacción. La tolerabilidad del soporte con la mezcla de reacción, la solución de reacción o la masa de fusión de la reacción debería estar garantizada en lo posible, pero, en casos de una limitada capacidad de mezcla, pueden obtenerse efectos especiales, -

316639

23



como por ejemplo un efecto coloidal protector o la formación de -
estructuras celulares después del enfriamiento de las mezclas.

130 Sin embargo, el procedimiento de la invención no se limita -
sólo a la fina distribución de materias catalíticamente activas -
en reacciones de la química micro- y macromolecular, sino que pue
de emplearse en todos los casos en los cuales haya, por ejemplo,-
que transformar o disolver cuantitativa y rápidamente metales o -
sus compuestos, como en el caso de las reacciones metalorgánicas.
135 Como tales reacciones, pueden mencionarse entre otras las reaccio-
nes de Grignard y de Guerbet. También en las hidrogenaciones con
catalizadores metálicos, el procedimiento según la invención ha -
dado buenos resultados.

140 En cuanto a su posibilidad de empleo, el procedimiento no se
limita tampoco a la dispersión fina de metales o de sus compues-
tos en reacciones catalíticas o químicas, sino que puede ser em-
pleado en todos los casos en los que haya que distribuir finamente
una materia sólida en un medio líquido. Así, pueden dispersarse -
también pigmentos de todo tipo sin la formación de los conocidos -
145 puntos, en soluciones o masas de fusión. A este grupo de materias
corresponden ante todo también los medios de mateado, empleados -
frecuentemente en la obtención de fibras, como dióxido de titanio
y otros más. Por el procedimiento de la invención, pueden distri-
buirse finamente también otros pigmentos en soluciones o masas de
150 fusión para hilar y, por adición del soporte disuelto, pueden mejo
rarse considerablemente las propiedades necesarias para el empleo
de los cuerpos obtenidos con estas soluciones o masas de fusión, -
como hilos o láminas. Así, añadiendo un soporte pigmentado consti-
tuido por una materia hidrófila a soluciones o masas de fusión de
155 polímeros hidrófobos, se aumenta la absorción de humedad de los -

316639

23



cuerpos por lo demás hidrófobos, con una frecuente mejora de su transparencia, capacidad de alargamiento y de teñido.

160 Como materias portadoras hidrófilas formadoras de fibras o de películas, son particularmente adecuados los óxidos de polialquileno, alcohol de polivinilo, copolímeros de acetato de vinilo con uno o varios monómeros vinílicos o acrílicos, y sus productos de transformación. También pueden utilizarse como soportes películas o fibras solubles de poliamidas o poliésteres hidrófilos.

165 Como productos hidrófobos para la obtención de películas o de fibras partiendo de soluciones o de masas de fusión, son adecuadas las poliamidas con 2-16 átomos de C en la molécula fundamental, los derivados de celulosa, los homopolímeros y copolímeros a base de acrilonitrilo, metacrilonitrilo o dinitrilo de vinilideno, los poliacetales y polímeros de alfa-olefinas o de alfa-olefinas con

170 sustituyentes. Como disolvente para la preparación de tales soluciones de hilado, es de considerar el disolvente orgánico o inorgánico adecuado en cada caso para el polímero. Se mencionan de manera particular el ácido nítrico, las carbonamidas alifáticas mono-, disustituídas y sin sustituir, el sulfóxido de dimetilo,

175 la tris-dimetilamida de ácido fosfórico, los ácidos carboxílicos, los ácidos carboxílicos sustituidos, los derivados de ácidos carboxílicos, como los nitrilos, los ésteres, las lactamas o lactonas, las cetonas, los hidrocarburos alifáticos o aromáticos líquidos o fundidos a elevadas temperaturas, o sus derivados. Naturalmente,

180 pueden emplearse también mezclas de disolventes. De acuerdo con los requisitos de cada caso, puede añadirse a tales soluciones materias de acción antiestática o antiinflamable, aclaradores ópticos, plastificantes, agentes de reticulación y de vulcanización, así como otras materias de relleno. Mediante

185 la adición de materias eléctricamente conductoras o semiconducto

316639



ras , se obtienen precisamente para los campos de aplicación elec-
trotécnicos efectos especiales de conductividad de las fibras o
de las láminas. En las soluciones o masas de fusión de hilado pue-
de también ser deseada la presencia de compuestos monómeros que,
190 durante la operación de disolución, , pero también más tarde, o
sea en la formación de los hilos o de la película, se policonden-
sen, polimericen, injerten, reticulen o polimericen según un me-
canismo de reacción iónico o radicalico. La presencia en estas -
soluciones o masas de fusión de hilado de iniciadores, cataliza-
195 dores o compuestos que en los procesos de condensación captan los
productos secundarios puede ser necesaria pero no tiene que ser-
lo. Además de los isocianatos, epóxidos, lactamas, lactonas y los
compuestos adecuados para reacciones de polimerización, como los
ácidos carboxílicos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos di-
200 básicos y pluribásicos, alcoholes plurivalentes, di- y poliaminas
primarias, alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas, las di- y
poliaminas con uno o varios átomos terciarios de nitrógeno, se -
proponen también los compuestos de etilenimina para la obtención
de productos polímeros por el procedimiento de la invención. Esta
205 última clase de compuestos puede entonces polimerizarse en el cam-
po de pH inferior a 8 en cuerpos macromoleculares que pueden in-
fluir favorablemente sobre la absorción de agua la conductividad
superficial y la capacidad de teñido de las fibras o láminas fa-
bricadas con ellos. La concentración y la clase de tales adiciones
210 dependen del efecto deseado y son establecidas siempre con ensayos
previos en cada caso determinado.

Mediante el procedimiento de la invención, es posible disol-
ver también en dispersiones o suspensiones existentes soportes -
revestidos de sales o de polímeros sólidos, con lo cual se origi-
215 nan estructuras celulares por la fina distribución de las materias



316639

23

220 sólidas insolubles. Entonces, los soportes disueltos pueden actuar simultáneamente a modo de finadores. Estos efectos pueden ser utilizados en la obtención de plásticos celulares y en la consolidación de vellones y especialmente en la producción de cuero artificial.

225 Como es natural, el espesor de la capa de materia sólida aplicada sobre el soporte ejerce una considerable influencia sobre el desarrollo de la reacción. Así, en las reacciones con catalizadores metálicos se prefieren capas lo más finas posibles. En el caso de policondensaciones con catalizadores metálicos, son particularmente ventajosos unos espesores de capa inferiores a 1 μ , y preferiblemente inferiores a 0,5 μ . Es conveniente comprobar, mediante ensayos preliminares, la influencia del espesor de la capa y de la concentración de la materia sólida, referida a la materia soporte, sobre la capacidad de dispersión y la velocidad de la reacción. Lo mismo vale, en principio, para cada caso de homogenización de materias sólidas por el procedimiento de la invención. La concentración de materia sólida sobre el soporte o dentro del mismo puede por tanto oscilar dentro de amplios límites entre 0,001 y un 5% en peso y más todavía, referido a la materia portadora. En el caso de soportes para reacciones catalíticas revestidos de metales por evaporación, el contenido de metal no debe superar por regla general el 10% del peso del soporte. En casos especiales, por ejemplo en la producción de plásticos celulares, este porcentaje puede sin embargo también ser superado. Lo mismo vale para la adición de pigmentos, por ejemplo a soluciones de hialado para la obtención de hilos artificiales, donde la concentración de pigmento no debería tampoco superar el 10% en peso, referido al peso del soporte.

245 Ahora bien, se ha hecho la sorprendente comprobación de que

316639

23



el procedimiento de la invención puede ser empleado con gran éxito para la obtención de poliésteres lineales a base de ácidos dicarboxílicos y de glicoles de alquilenos. Por el procedimiento de la Patente Alemana nº F 40 664 IVd/39 c, se emplea como catalizador de condensación antimonio metálico pulverizado. Durante la elaboración de policondensados producidos en presencia de antimonio en láminas o fibras, pueden resultar en los cuerpos obtenidos puntos defectuosos debidos a las partículas metálicas aglomeradas incorporadas a ellos. Dichos puntos defectuosos son causa, en la ulterior elaboración, de dificultades que pueden manifestarse, por ejemplo, con roturas durante el estiramiento. Las láminas de tales materias primas son poco adecuadas para fines de aislamiento eléctrico. Si se trabaja en las policondensaciones con antimonio metálico, como catalizador evaporado sobre materiales de soporte inorgánicos y porosos, se observa un desprendimiento en escamas de dichas capas metálicas, no encontrándose distribuidas de manera homogénea en la masa de la reacción las mayores partículas desprendidas. Durante la ulterior elaboración de tales productos, se manifiestan naturalmente notables inconvenientes, especialmente debidos a una desigual fluidez de la masa de reacción, y además a la rotura de los cuerpos producidos poco después de la tobera. Además, las partículas desprendidas en escamas acortan considerablemente el tiempo de servicio de los filtros montados delante de la tobera.

Es notable, en el procedimiento según la invención, la velocidad de reacción aumentada en la policondensación, que tiene como efecto una reducción de la concentración del catalizador. Al propio tiempo, los poliésteres obtenidos según la invención son de una calidad superior a la de los poliésteres obtenidos por los procedimientos hasta aquí corrientes. Estas ventajas consis-



316639

23

280 ten en una mejora del color así como en un bajo contenido de "puntos", de grupos carboxílicos y de oligómeros, en una termoestabilidad extraordinariamente buena y en la resistencia a los agentes químicos de los poliésteres. Debido a la mejor distribución del catalizador, se consiguen durante la elaboración de tales productos - más largos tiempos de servicio de los filtros, lo que simplifica el proceso de hilado y mejora considerablemente la calidad de los cuerpos obtenidos.

285 El empleo de otros metales de acción catalítica distintos del antimonio, por ejemplo de estaño metálico, ha llegado a ser prácticamente posible sólo gracias al procedimiento de la invención. Todas estas ventajas condicionadas por el nuevo procedimiento, como por ejemplo la termoestabilidad, y el bajo contenido de puntos, de grupos carboxílicos y de oligómeros, permiten también añadir a la masa de policondensación, con el fin de una nueva condensación, de desperdicios de láminas o de fibras, tales como los producidos en la obtención de poliésteres y que, a consecuencia de las condiciones de elaboración, se encuentran considerablemente degradados térmicamente. A pesar de las contaminaciones de los desperdicios, por ejemplo por aceite de las máquinas, es posible obtener de éste modo un poliéster de muy buena calidad. Hasta aquí, tales desperdicios para ser recuperados tenían que ser degradados hasta sus elementos constitutivos por alcoholísis o hidrólisis, o sea por procedimientos relativamente caros. Las materias primas obtenidas por el procedimiento de la presente invención, como por ejemplo los poliésteres, son muy superiores en cuanto a su termoestabilidad a las materias primas producidas por los métodos anteriores. Ello es tanto más sorprendente por cuanto pueden añadirse cantidades de desperdicios de hasta un 70% en peso y más, referido al ésterdialquílico de ácido dicarboxílico empleado, y preferiblemente de hasta el 50%. Además, es sorprendente el que estos desperdicios de poliéster, no necesitan ser ni purificados química o mecánicamente, ni secados antes de su em-

290

295

300

305



316639

pleo. Al añadirse desperdicios de fibras es, en general, conveniente eliminar la preparación de hilado, aunque ello no es absolutamente necesario.

310 El procedimiento puede ser aplicado especialmente a la poli condensación catalizada heterogéneamente por metales, preferiblemente antimonio o estaño, de ácidos dicarboxílicos aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos con dioles alifáticos de cadena recta o ramificada, o cicloalifáticos, con 2-12 átomos de C. Como ácidos dicarboxílicos pueden emplearse también ácidos dicarboxílicos aromáticos sustituidos o mezclas de distintos ácidos dicarboxílicos y dioles.

320 En principio, el procedimiento de la invención es adecuado para todas las reacciones que se ejecutan con ayuda de catalizadores especialmente en el caso de reacciones de polimerización y de poli condensación. Como ya se ha dicho, es preferida la obtención de poliésteres aromáticos productores de fibras o de películas, en la que el procedimiento de la invención es empleado tanto en la transesterificación como también y especialmente en la policondensación.

325 Como soportes, se emplean especialmente, por su buena tolerancia, productos a base de poliésteres, aunque también pueden emplearse para ello policarbonatos así como polimetacrilatos y poliolefinas. En general es utilizable como materia prima de soporte todo producto orgánico que produce películas autoportantes por el procedimiento corriente de obtención partiendo de una solución, dispersión o masa de fusión. Además, pueden emplearse películas que durante la policondensación puedan descomponerse térmicamente en productos inertes de disociación susceptibles de ser eliminados fácilmente de la masa de fusión, pero también que puedan quedar en ella, por ejemplo, como plastificantes.

335

316639 23 No



340 La lámina que sirve de soporte puede ser llevada directamente a la mezcla de reacción en forma de cinta o molido, o en dispersión. Como agentes de dispersión pueden emplearse todos los disolventes orgánicos inertes, preferiblemente los glicoles empleados en una reacción de policondensación. El procedimiento no se limita a un proceso discontinuo, sino que da buenos resultados también y especialmente en la obtención de poliésteres - realizada de manera continua en correspondientes instalaciones.

345 La concentración de la materia sólida añadida, referida a la solución o a la masa de fusión, preferiblemente antimonio o estaño, tiene que ser adaptada a las condiciones de ensayo necesarias en cada caso y, siempre que la materia sólida se encuentre en la superficie del soporte, depende del espesor y de la estructura de la superficie de la materia sólida. En el caso de 350 capas de antimonio de un espesor inferior a 0,5 μ no se necesitan sino cantidades de metal comprendidas entre un 0,05 y un 0,0002 por ciento en peso, referido a la mezcla de policondensación. Naturalmente, estos datos no pueden ser considerados más que como valores de orientación, ya que la actividad del catali- 355 zador depende de la pureza del metal empleado y de los otros compuestos iniciales, así como del tipo de obtención de la superficie metálica.

Ejemplo 1

360 En un matraz de 3 cuellos provisto de agitador, de columna de destilación con refrigerador y de termómetro, se calienta una mezcla de 100 partes de tereftalato de dimetilo, 80 partes de glicol de etileno y 0,023 partes de acetato de cinc ($.2H_2O$) de modo que la temperatura suba poco a poco en la mezcla de reacción, en un plazo de 90 minutos, de 158° C. a 205° C. Simultáneamente, se separan por destilación, a una temperatura de cabe- 365 za de 65-67° C., 39 partes de metanol.

316639 23



Se introduce esta mezcla, en estado fundido, en un reactor de vacío provisto de agitador y de accesorio de destilación. Como fuente de calor, sirve un baño de aceite. A esta mezcla se le añaden 0,025 partes de trifenilfosfito y una lámina, revestida - por evaporación de antimonio metálico, de tereftalato de polietileno, de una superficie de 275,4 cm² y de un espesor de 50 μ en forma de láminas de 1 cm. El espesor de la capa de antimonio - aplicada por evaporación en vacío avanzado es inferior a 0,5 μ y la cantidad de antimonio añadida es de 0,01 partes.

Elevando continuamente la temperatura y aumentando simultáneamente el vacío, se realiza la reacción de acuerdo con las condiciones indicadas en la Tabla siguiente:

	Tiempo en minutos	Presión en Torr.	Temperatura del baño en °C.
	0 - 10	660	236
	10 - 20	560	247
	20 - 30	460	246
	30 - 40	360	248
385	40 - 50	260	249
	50 - 60	160	249
	60 - 70	120	249
	70 - 80	80	250
	80 - 90	60	251
390	90 - 100	40	252
	100 - 110	20	256
	110 - 120	1	257
	120 - 180	0,4	275

Después de un tiempo de reacción de 180 minutos, se obtienen de dicha masa de fusión hilos incoloros estirables, cuyo punto de

316639



fusión se encuentra a 260,5^o C. La viscosidad específica es de 0,85, el contenido de grupos carboxílicos de 10,8 m Val/kg y el contenido de partes solubles en cloroformo es de 0,6%.

Ejemplo 2

400 Una mezcla de transesterificación obtenida según el Ejemplo 1, fué adicionada previa adición de 0,020 partes de trifenilfosfito, con 0,03 partes de antimonio que habia sido aplicada por evaporación en vacío avanzado sobre una lámina de un espesor de 20 μ , de una superficie de 85 cm², de tereftalato de polietileno (p.f. 260,5^o C, η esp. 0,73). La distribución del metal se verifica por disolución de la hoja soporte a 200^o C. en el producto de transesterificación fundido.

410 Después de la reacción de policondensación ejecutada según el Ejemplo 1, la viscosidad específica del poliéster incoloro es de 0,56, el contenido de grupos carboxílicos de 19 m Val/kg, y el punto de fusión de 160,5^o C. La parte soluble en cloroformo es del 0,58%. El material puede ser elaborado en hilos ó láminas incoloros y susceptibles de estiramiento.

Ejemplo 2 a

415 En las mismas condiciones de reacción, se policondensó una mezcla de transesterificación empleada como en el Ejemplo 2, previa adición de 0,025 partes de trifenilfosfito y 0,03 partes de trióxido de antimonio. Propiedades del producto : η esp. 0,87, contenido de grupos carboxílicos 27,3 m Val/kg, punto de fusión 260,0^o C. El producto tiene un matiz grisáceo. El material puede ser elaborado también en hilos o láminas. Con cloroformo se extrajo un 1,42% de partes solubles.

Ejemplo 2 b

425 En las condiciones descritas en el Ejemplo 2, se policondensa la mezcla de transesterificación previa adición de 0,025 partes de trifenilfosfito y 0,03 partes de antimonio en polvo (ta-

316639

23



maño de gránulo aprox. 1 μ), en las condiciones mencionadas en el Ejemplo 2. La viscosidad específica del producto final es de 0,25. Debido a su peso molecular demasiado bajo, el material no puede ser elaborado en fibras o láminas.

430

Ejemplo 3

Se adiciona una mezcla de transesterificación, obtenida según el Ejemplo 1, a 200^o C., en el reactor de vacío, con 0,025 partes de trifenilfosfito y 0,05 partes de estaño, aplicado por evaporación sobre una lámina de tereftalato de polietileno de 81,5 cm², de un espesor de 25 μ . Antes de la adición, la lámina fué cortada en trocitos de 1 cm². Después de un tiempo de condensación de 4 horas en las condiciones de reacción explicadas en el Ejemplo 1, se obtiene un poliéster incoloro. Propiedades : η esp. 0,65, contenido de grupos carboxílicos 14,4 m Val/kg, punto de fusión 261,0^o C. El material así obtenido puede ser elaborado en fibras y láminas estirables de las propiedades conocidas. La parte soluble en cloroformo es del 0,75%.

435

440

Ejemplo 3 a

Un ensayo comparativo realizado en las mismas condiciones, pero en el cual, en lugar de la lámina revestida de estaño por evaporación, se añaden como catalizador 0,05 partes de una lámina de estaño metálico, de un diámetro de 20 μ , proporciona una resina cuya η esp. se encuentra a 0,19. Este producto, por su peso molecular demasiado bajo, no puede ser elaborado en hilos ó láminas.

445

450

Ejemplo 3 b

Un ensayo con 0,05 partes de estaño en polvo como catalizador de condensación condujo a la obtención de un producto de una viscosidad específica de 0,20 que, debido a la poca longi-

455

316639



tud de su cadena, no es adecuado para la obtención de fibras o de láminas.

Ejemplo 4

460 En el aparato descrito en el Ejemplo 1 y en las condiciones de reacción mencionadas en el mismo, se transesterifican 100 partes de éster dimetilico de ácido tereftálico y 80 partes de glicol de etileno en presencia de 0,023 partes de acetato de cinc ($.2H_2O$). La transformación es, en la reacción de transesterificación, referida a la cantidad de metanol disociada, del 95% de la teoría. Esta mezcla es conducida en forma de masa de fusión en el reactor -
465 de vacío también descrito en el Ejemplo 1 y adicionada a 200° C. - con 0,025 partes de trifenilfosfito y 0,03 partes de estaño. El metal fué aplicado por evaporación, a un vacío de 10-4 Torr. en un aparato por evaporación sobre una lámina de un espesor de 25 μ y
470 de una superficie de 48,5 cm² de tereftalato de polietileno (η_{sp} 0,65, p. f. 260,5). Previa disolución de la lámina soporte, se policondensa como en el Ejemplo 1. Después de un tiempo de reacción de 4 horas, los hilos incoloros fabricados con la mezcla de reacción tenían una viscosidad específica de 0,65 y un contenido de -
475 grupos carboxílicos de 14,4 m Val/kg. El tereftalato de polietileno obtenido puede ser elaborado en hilos o láminas estirables.

Ejemplo 5

480 En la mezcla de transesterificación obtenida según el Ejemplo 1, se disuelven a 200° C; 40 partes de una lámina de desperdicio de tereftalato de polietileno fraccionada a un tamaño de aproximadamente 4 mm². Previa adición de 0,025 partes de trifenilfosfito a la masa de fusión llevada al reactor de vacío se disuelve en la misma una lámina de tereftalato de polietileno de un espesor de 25 μ y de una superficie de 85 cm², que había sido revestida
485 por evaporación en vacío de 0,03 partes de antimonio y cortada en

316639



28 NOV. 1965

trozos de 1 cm². La policondensación es ejecutada en las condiciones indicadas en la Tabla siguiente:

	Tiempo en minutos	Presión en Torr.	Temperatura del baño en °C.
490	0 - 10	660	273
	10 - 20	560	273
	20 - 30	460	273
	30 - 40	360	274
	40 - 50	260	275
495	50 - 60	160	275
	60 - 70	120	275
	70 - 80	80	275
	80 - 90	60	276
	90 - 100	40	276
500	100 - 110	20	276
	110 - 120	1	276
	120 - 230	0,4	277

El policondensado incoloro y libre de puntos elaborado en hilos tiene una viscosidad específica de 0,88, un contenido de grupos carboxílicos de 17,0 m Val/kg y un punto de fusión de 260,5^o C. Los hilos son incoloros, brillantes y estirables en caliente en la proporción de 1:4. La parte soluble en cloroformo es del 0,65%.

Determinación de la viscosidad específica, del contenido de grupos carboxílicos y de la termoestabilidad :

510 Se secan en el armario de secado, a 150^o C., durante 2 horas, 5 g de poliéster desmenuzado. Luego, durante 8 minutos, se introduce la muestra con ayuda de una corriente de nitrógeno seco y químicamente puro con exclusión de la humedad en un tubo de ensa

316639



1905

515 yo provisto de tubo de introducción. Se cierra este último con un tapón de goma provisto de una válvula Bunsen. Luego se sumerge la muestra en un baño metálico calentado a 300° C: El tiempo de permanencia de las muestras es de 5 y 10 minutos. Luego, se enfrían bruscamente los tubos por inmersión en agua fría y, previa destrucción de la pared de vidrio, se desmenuzan las muestras.

520 Del material así obtenido, se determina la viscosidad específica en el viscosímetro de Ubbelohde en forma de solución al 1% en una mezcla de fenol y tetracloroetano (relación de mezcla 60:40), a 25° C., por la conocida fórmula

525
$$\eta_{\text{esp.}} = \frac{T_1 - T_0}{T_0}$$

T_1 = tiempo de paso de la solución a 25° C.

T_0 = tiempo de paso del disolvente a 25° C.

530 El contenido de grupos carboxílicos es determinado por titulación a temperatura ambiente con lejía de sosa cáustica, empleando rojo de fenol como indicador. Como disolvente sirve una mezcla constituida por partes iguales de alcohol bencílico y de cloroformo.

535 Los poliésteres obtenidos de distintas maneras son investigados por el procedimiento anteriormente descrito en cuanto a su termoeestabilidad, determinándose en dependencia del tiempo de permanencia de la muestra a 300° C. La degradación por la disminución de la viscosidad específica y por el aumento de los grupos carboxílicos.



316639

	Ejemplo	Tiempo de permanencia a 300° C. en minutos	Viscosidad específica	Contenido de grupos carboxílicos en m Val/kg.
540	1	0	0,85	10,8
		5	0,70	19,7
		10	0,70	24,3
545	2	0	0,56	19,0
		5	0,52	28,4
		10	0,49	33,2
550	2 a	0	0,87	27,3
		5	0,63	53,8
		10	0,59	57,3
	3	0	0,65	17,0
		5	0,60	26,8
		10	0,59	34,3
555	5	0	0,88	17,0
		5	0,78	28,8
		10	0,70	36,4

560 Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania el día 22 de Agosto de 1964, bajo el número F 43 809 IVc/12 s, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES

565 1). Procedimiento para la dispersión de materias sólidas en líquidos y/o masas de fusión, caracterizado por el hecho de introducirse o aplicarse la materia sólida en y respectivamente sobre un soporte orgánico que puede disolverse con el líquido o en la masa de fusión o distribuirse finamente en estado fundido, des

316639 23



pués de lo cual el soporte es disuelto en el líquido o en la masa de fusión y respectivamente finamente distribuido por fusión.

- 570 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por -
emplearse como materias sólidas metales y compuestos metálicos, -
así como materias orgánicas o inorgánicas catalíticamente activas.
- 3). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por -
emplearse como materias sólidas pigmentos inorgánicos u orgánicos.
- 575 4). Procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado
do por emplearse como soporte cuerpos moldeados solubles o fusi-
bles, de preferencia fibras, hilos, láminas, cintas o placas de -
polímeros naturales o sintéticos.
- 580 5). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 4), caracterizado
do por emplearse como líquido o masa de fusión materias inorgáni-
cas u orgánicas de bajo o alto peso molecular.
- 6). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 5), caracterizado
do por verificarse la aplicación de la materia sólida sobre el so-
porte por tratamiento con vapor, preferiblemente en vacío.
- 585 7). Procedimiento según las reivindicaciones 2) a 6), caracterizado
do por aplicarse metales mono- o polivalentes, preferiblemente an-
timonio y estaño, solos o combinados, en forma de vapor sobre cuer-
pos moldeados de poliésteres lineales, y por distribuirse mediante
solución de dichos cuerpos en bis-oxietiltereftalato fundido o en
590 una mezcla de transesterificación de dimetiltereftalato y un gli-
col como catalizador de acción heterógena en cantidades de 0,001
a 0,1% en peso, y preferiblemente de menos de 0,03% en peso, refe-
rido a la molécula fundamental de poliéster.
- 595 8). Procedimiento según las reivindicaciones 2) a 7), caracterizado
do por aplicarse hidróxidos metálicos sobre el soporte y reducir-

316639



se a continuación a metal.

- 9). Procedimiento según las reivindicaciones 2) a 7), caracterizado por aplicarse sobre el soporte sales metálicas y/o compuestos metalorgánicos y transformarse después en el metal.
- 600 10). Procedimiento según las reivindicaciones 2) a 9), caracterizado por emplearse metales del grupo 1ª a 8ª del Sistema Periódico.
- 11). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 10), caracterizado por emplearse los soportes que contienen materias sólidas para reacciones catalíticas y metalorgánicas.
- 605 12). Procedimiento según las reivindicaciones 2) a 11), caracterizado por cubrirse de una capa protectora los soportes revestidos de metales o de sus compuestos.
- 13). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 12), caracterizado por disolverse o fundirse los soportes, para la fina distribución de la materia sólida, en dispersiones o suspensiones ya existentes.
- 610 14). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 13), caracterizado por verificarse la distribución de la materia sólida por disolución o fusión del soporte en soluciones de hilado o masas de hilado fundidas, para la obtención de cuerpos de forma, como fibras, hilos o láminas.
- 615 15). "PROCEDIMIENTO PARA LA DISPERSION DE MATERIAS SOLIDAS EN LIQUIDOS Y/O MASAS DE FUSION".

Esta Memoria consta de veintidos hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 19 de Agosto de 1.965

Caw