

356365

22 JUL. 1968

P.- 38.967

File: 3387



Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de FMC CORPORATION

entidad ~~de~~ nacionalidad norteamericana

**con domicilio en 1105 Coleman Avenue, San José, California,
Estados Unidos de América.**

**por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA RESINA DE POLIES-
TER LINEAL SATURADA"**

(Clase Internacional CO8g)



Esta invención se refiere a resinas de poliéster lineales altamente poliméricas que poseen mejorada estabilidad térmica y a un método para producirlas.

Las resinas de poliéster lineales saturadas pueden prepararse al primero realizar una reacción de condensación entre un ácido dicarboxílico apropiado o un éster del mismo con un diol para formar un prepolímero. El prepolímero resultante es luego policondensado para formar la resina de poliéster deseada. Cuando un éster de un ácido dicarboxílico es usado como el material de partida, es primero reaccionado con un diol en la presencia de un catalizador de transesterificación por medio de una reacción de intercambio de éster; mientras que cuando se usa un ácido dicarboxílico como el material de partida, es primero sometido a una reacción de esterificación directa con el diol en la presencia de lo que se llama generalmente un aditivo de primera etapa o inhibidor de éter. En cualquier caso, el producto de reacción resultante, que puede describirse generalmente como un prepolímero de poliéster, es luego policondensado en la presencia de un catalizador de policondensación para formar la resina de poliéster.

Por ejemplo, en el caso del método de transesterificación de preparar tereftalato de polietileno, se reacciona glicol de etileno con tereftalato de dimetilo para formar el prepolímero de poliéster que es compuesto principalmente de tereftalato bis-2-hidroxiethyl; o en el método de esterificación directa, se reaccionan glicol de etileno con ácido tereftálico para formar el prepolímero de poliéster resultante que es luego policondensado para formar la resina de poliéster deseada.



Las resinas de poliéster lineales saturadas, tal como tereftalato de polietileno y muchas otras, son ampliamente usadas en la producción de películas y fibras. Sin embargo, es generalmente sabido que semejantes productos de poliéster se descomponen cuando son expuestos a calor por un periodo sustancial de tiempo. Tal descomposición es particularmente un problema en los procedimientos de extrusión e hilado de las resinas terminadas. Adicionalmente, las fibras producidas de semejantes resinas son usadas extensamente en el ramo textil y, como resultado de esta aplicación, son sometidas a temperaturas bastante extremas en el procedimiento de lavado, secado y planchado. Por tanto, es altamente deseable que la composición de resina de poliéster posea tanta estabilidad como sea posible a altas temperaturas.

Por tanto, es un objeto de la presente invención preparar una composición de resina de poliéster lineal saturada altamente polimérica que exhiba mejorada estabilidad térmica.

Estos y otros objetos son logrados de acuerdo con la presente invención con una resina de poliéster lineal saturada conteniendo un aditivo seleccionado del grupo que consiste de silicio, fósforo o isocianato de fosforilo.

La preparación de poliester por medio de la reacción de intercambio de éster es generalmente realizada con una relación molar de diol, tal como glicol de etileno, con respecto a un éster de un ácido dicarboxílico, tal como tereftalato de dimetilo, de 1:1 aproximadamente hasta 15:1 aproximadamente, respectivamente, pero de preferencia de 1,2:1 aproximadamente hasta 2,6:1 aproximada-



mente. La reacción de transesterificación o de intercambio de éster se realiza generalmente a presión atmosférica en una atmósfera inerte tal como nitrógeno inicialmente a una temperatura que va desde 125-250°C aproximadamente, pero de preferencia entre 150°C y 200°C. aproximadamente en la presencia de un catalizador de transesterificación apropiado. Por ejemplo, el catalizador de transesterificación usado puede ser hidruro de litio o acetato de zinc a una concentración que va desde 0,01% hasta 0,20% aproximadamente, basado en el peso del éster del ácido dicarboxílico usado en la mezcla de reacción inicial. Durante la primera etapa de esta reacción, se desprende alcohol metílico que es continuamente removido por destilación. Después de un periodo de reacción de 1-2 horas aproximadamente, la temperatura de la mezcla de reacción se eleva entre 200°C y 300°C.

aproximadamente por 1-3 horas aproximadamente con el fin de completar la reacción, como para formar el prepolímero de poliéster deseado y destilar cualquier glicol excesivo.

En el caso del método de esterificación directa de preparar resinas de poliéster lineales saturadas, la reacción es realizada generalmente con una relación molar de diol, por ejemplo, glicol de etileno, con un ácido dicarboxílico, tal como ácido tereftálico, de 1:1 hasta 15:1 aproximadamente, pero de preferencia de 1,2:1 a 2,6:1 aproximadamente. La etapa de esterificación directa es realizada generalmente a temperaturas que van desde 180-280°C aproximadamente en la ausencia de una atmósfera que contiene oxígeno a presión atmosférica o elevada por 2-4 horas para formar el prepolímero de poliéster deseado. Por



ejemplo, la reacción puede realizarse en una atmósfera de nitrógeno.

5 La primera etapa del método de esterificación directa es realizada generalmente en la presencia de un aditivo o amortiguador apropiado, tal como trietilamina, a una concentración que va desde 5×10^{-5} mol aproximadamente hasta 5×10^{-1} mol aproximadamente del aditivo por mol de ácido dicarbóxico en la mezcla de reacción inicial.

10 Convencionalmente, la etapa de policondensación en la preparación de las resinas de poliéster de que se trata ya sea por el método de transesterificación o por el método de esterificación directa, se logra generalmente al agregar un catalizador de policondensación apropiado al prepolímero de poliéster y calentar esta
15 mezcla a presión reducida de 0,5 a 20 mm. aproximadamente de mercurio mientras está siendo agitada a una temperatura de 260-325°C. aproximadamente por 2-4 horas. Por ejemplo, los catalizadores de policondensación apropiados para uso son trióxido de antimonio y butóxido secundario
20 de antimonio, a concentraciones que van desde 0,01% hasta 0,2% aproximadamente, basado sobre el peso del prepolímero de poliéster por policondensarse.

25 En la práctica de la presente invención, los estabilizadores térmicos de isocianato antes mencionados pueden incorporarse en la composición de resina en diversas etapas. Por ejemplo, en la preparación de la resina de poliéster, los actuales estabilizadores pueden mezclarse de manera apropiada en los reactantes de resina de
30 poliéster antes de comenzar la reacción, o en cualquiera



etapa después de haberse iniciado la reacción inicial, si es indicado. Sin embargo, en la mayoría de los casos, es preferido mezclar los actuales estabilizadores térmicos en la resina de poliéster inmediatamente después de que la etapa de policondensación ha sido terminada.

Se ha encontrado que el isocianato de silicio, el isocianato de fósforo y el isocianato de fosforilo son efectivos como estabilizadores térmicos en composiciones de resina de poliéster cuando se emplean en cantidades que van desde 0,01% hasta 0,5% aproximadamente, de preferencia desde 0,02% a 0,3% aproximadamente, basado en el peso de la resina de poliéster. Sin embargo, cuando es indicado, pueden usarse concentraciones menores o mayores que las anteriores, pero su efectividad es generalmente reducida.

Los siguientes ejemplos de varias incorporaciones preferidas servirán más para ilustrar la presente invención, aún cuando debe entenderse que estos ejemplos son incluídos solamente para el fin de ilustración y no se pretenden limitar el alcance de la presente invención. Todas las partes son por peso, a menos que se indique de manera distinta.

EJEMPLO I

Una mezcla que comprende 474 g. de ácido tereftálico, 288 mls. de glicol de etileno y 149 mls. de trietilamina fué cargada dentro de un recipiente de reacción equipado con una entrada de nitrógeno, un aparato separador Dean-Starke, dispositivos calentadores y dispositivos agitadores. La mezcla de reacción fué agitada y la temperatura elevada a 197°C. aproximadamente bajo un manto de nitrógeno a presión atmosférica. En 190°C. aproximadamente, comenzó a salirse por destilación una mezcla azeo-



trópica de agua y trietilamina. La mezcla azeotrópica fué continuamente separada por medio del aparato Dean-Starke, y la trietilamina fué recuperada y continuamente regresada al recipiente de reacción. La mezcla de reacción se volvió casi clara. Luego, la temperatura fué permitida elevarse a 220°C. aproximadamente sobre un periodo de una hora para formar un prepolímero de poliéster. El producto de prepolímero fué permitido enfriarse bajo una atmósfera de nitrógeno.

10

EJEMPLO II

Cincuenta gramos del producto de prepolímero del ejemplo I fueron mezclados con 0,02 g. de butóxido secundario de antimonio y colocado en un recipiente de reacción. La mezcla de reacción fué calentada a 280°C. aproximadamente bajo presión reducida de 0,05 a 0,1 aproximadamente de mm. de mercurio mientras estaba bajo agitación por 2 horas aproximadamente para producir la policondensación del prepolímero de poliéster y la formación de una resina de poliéster. La resina de poliéster formada tenía una viscosidad intrínseca original de 0,88, una viscosidad intrínseca descompuesta de 0,69 y un por ciento de ligas rotas calculado como 0,132.

15

20

EJEMPLO III

Al final de la reacción de policondensación del Ejemplo II, fueron agitados dentro del producto de resina de poliéster 0,02 g. de isocianato de silicio, $\text{Si}(\text{NCO})_4$, y luego enfriado. La composición resultante de resina de poliéster tenía una viscosidad intrínseca original de 0,73, una viscosidad intrínseca descompuesta de 0,65, y el por ciento de ligas rotas fué calculado como 0,077.

25

30

22 JUL



EJEMPLO IV

5 Al final de la reacción de policondensación del ejemplo II, fueron agitados dentro del producto de resina de poliéster 0,02 g. de isocianato de fósforo, $P(NCO)_3$, y luego enfriado. La composición resultante de resina de poliéster tenía una viscosidad intrínseca original de 0,63, una viscosidad intrínseca descompuesta de 0,59 y el por ciento de ligas rotas fué calculado como 0,042.

EJEMPLO V

10 Al final de la reacción de policondensación del ejemplo II, fueron agitados dentro del producto de resina de poliéster 0,02 g. de isocianato de fosforilo, $OP(NCO)_3$, y luego enfriado. La composición resultante de resina de poliéster tenía una viscosidad intrínseca original de 0,80, una viscosidad intrínseca descompuesta de 0,68 y el por ciento de ligas rotas fué calculado como 0,091.

EJEMPLO VI

20 Una mezcla que comprende 600 g. de tereftalato de dimetilo, 396 mls. de glicol de etileno y 0,24 g. de hidruro de litio fué cargado dentro de un recipiente de reacción equipado con una entrada de nitrógeno, dispositivos calentadores y dispositivos agitadores. La mezcla de reacción fué agitada y calentada a presión atmosférica 198°C. bajo un manto de nitrógeno. La mezcla de reacción
25 fué mantenida a 198°C. aproximadamente por casi dos horas, durante cuando el producto secundario alcohol metílico fué eliminado por destilación. Luego la temperatura de la mezcla de reacción fué permitida elevarse a 230°C. sobre un periodo de una hora aproximadamente para sacar por destilación cualquier producto secundario de alcohol metílico
30 y glicol de etileno restante y formar un prepolímero de poliéster. El producto de prepolímero fué permitido en-



friarse bajo una atmósfera de nitrógeno.

EJEMPLO VII

Cincuenta gramos del producto de prepolímero del Ejemplo VI fueron mezclados con 0,02 g. de trióxido de antimonio y colocados en un recipiente de reacción. La mezcla de reacción fué calentada a 280°C. aproximadamente bajo presión reducida de 0,05 a 0,1 mm. aproximadamente de mercurio mientras se encuentran bajo agitación por 3 horas aproximadamente para producir la policondensación del prepolímero de poliéster y la formación de una resina de poliéster. La resina de poliéster tenía una viscosidad intrínseca original de 1,13, una viscosidad intrínseca descompuesta de 0,76 y el por ciento de ligas rotas fué calculado como 0,169.

EJEMPLO VIII

Al final de la reacción de policondensación del Ejemplo VII, fueron agitados dentro del producto de resina de poliéster 0,02 g. de isocianato de silicio, $\text{Si}(\text{NCO})_4$, y luego enfriado. La resina de poliéster formada tenía una viscosidad intrínseca original de 0,67, una viscosidad intrínseca descompuesta de 0,62 y el por ciento de ligas rotas fué calculado como 0,052.

En los anteriores ejemplos, los valores de viscosidad intrínseca original de los productos de resina de poliéster fueron obtenidos al medirse las viscosidades intrínsecas de las composiciones de resina al producirse.

Los valores de viscosidad intrínseca descompuesta fueron determinados por el siguiente procedimiento: la composición de resina de poliéster fué molida y pasada a través de un tamiz de malla 10 (U.S.S.) y secada a 120°C. al vacío por 16 horas, luego enfriada en una desecadora.



De dos a tres gramos de esta resina seca fueron colocados en un tubo de ensayo que fué luego insertado dentro de un bloque de aluminio precalentado a 280°C. ($\pm 0,5^\circ\text{C}$). El bloque fué luego sellado y evacuado a 0,1 mm. de mercurio.

5 Después de retenerse por 10-15 segundos aproximadamente, el bloque fué llenado con un gas de nitrógeno seco y libre de oxígeno. Esta purga de nitrógeno al vacío fué luego repetida por un total de tres veces; todo el proceso tomó de 5 a 7 minutos. Luego, la muestra de resina fué

10 dejada en el bloque calentado por dos horas adicionales bajo una corriente lenta de nitrógeno. Después de este periodo de dos horas, la muestra de resina fué sacada del bloque y colocada en una desecadora que fué primero evacuada y luego llenada con nitrógeno. La viscosidad intrínseca del producto de resina fué luego determinada y semejante valor de viscosidad intrínseca fué anotado en los

15 ejemplos anteriores como la viscosidad intrínseca descompuesta.

Los valores de por ciento de ligas rotas indicados en los anteriores ejemplos fueron calculados por el uso de la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Ligas R} = \left[\left(\frac{K}{V_f} \right)^{1/a} - \left(\frac{K}{V_i} \right)^{1/a} \right] \times 9,6 \times 10^3$$

25 Los valores para K y a pueden encontrarse en la literatura, tal como Conix, A., Makronol., Chemie 26, p. 226 (1958), en donde $K = 0,00021$ y $a = 0,82$.

Todas las determinaciones de viscosidad intrínseca de los productos de resina de poliéster producidos en los anteriores ejemplos fueron determinadas en una solución de 60% fenol y 40% tetracloroetano, peso/peso, a 30°C. de acuerdo con un procedimiento convencional de laboratorio.

30



Los resultados en los anteriores ejemplos indican que los actuales aditivos, cuando se agregan a resinas de poliéster lineales saturadas, actúan para estabilizar o reducir los efectos de descomposición de temperaturas superiores sobre estas resinas de poliéster. El cambio en viscosidad intrínseca o la diferencia entre la viscosidad intrínseca original y la viscosidad intrínseca descompuesta es una medida directa del efecto de estabilización al calor que los actuales estabilizadores térmicos tienen sobre las resinas de poliéster y puede calcularse fácilmente de los anteriores resultados.

Cuando los anteriores controles, Ejemplos II y VII, son comparados con sus ejemplos correspondientes en donde fueron usados los mismos sistemas catalizadores, con la adición de un estabilizador térmico de la presente invención, puede verse fácilmente de los valores de viscosidad intrínseca y el por ciento de ligas rotas que los actuales estabilizadores actúan en todos los casos para limitar la cantidad de descomposición que tiene lugar cuando los productos de resina de poliéster están expuestos a temperaturas elevadas por periodos de tiempo prolongados.

La presente invención ha sido ilustrada con particular respecto a la estabilización de tereftalato de polietileno. Sin embargo, los actuales estabilizadores térmicos son asimismo efectivos para estabilizar cualesquiera poliésteres y copoliésteres lineales saturados; por ejemplo, aquellos derivados de ácidos dicarboxílicos, tal como ácido isoftálico, y ácido 4,4'-difenildicarboxílico, o sus derivados éster, y dioles apropiados, tal como los glicoles de la serie $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, en donde n es 2 a 10.



La presente solicitud que corresponde a la pre-
sentada en Estados Unidos de América, con fecha 30 de Octu-
bre de 1.967, bajo el Nº 679.158, se acoge a los benefi-
cios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad
Industrial.

N O T A

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

1.- Un procedimiento para preparar una resina
de poliéster lineal saturada, tal como tereftalato de
polietileno, teniendo mejorada estabilidad térmica, carac-
terizado por incorporar dentro de la resina un aditivo
estabilizador seleccionado del grupo que consiste de iso-
cianato de silicio, de fósforo o de fosforilo.

2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindi-
cación 1, caracterizado en que el aditivo es mezclado en
la resina fundida.

3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindi-
cación 1 ó 2, caracterizado en que es incorporado en la
resina de 0,01% a 0,5% por peso del aditivo, basado en el
peso de la resina.

4.- Un procedimiento para preparar una resina
de poliéster lineal saturada.

22 J



Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

La presente memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22 JUL 1968

P.A.

Alberto de Elzabire
Por Poder