

Clase - C-08
Subclase - G

P - 41.707

File: 3522

368817

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de FMC CORPORATION

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 1617 John F. Kennedy Boulevard, Filadelfia,
Pensilvania, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA RESINA DE POLIES-
TER TERMOPLASTICA, FORMADORA DE FILAMENTOS O PELICU-
LAS"

(Clase Internacional C08g)

2 JUL



El tereftalato de polietileno puede prepararse, por ejemplo, al primero reaccionar glicol de etileno con tereftalato dimetílico. El producto de la reacción es generalmente descrito como comprendiendo tereftalato bis-2-
5 hidroxietilo o un polímero de bajo peso molecular del mismo. Estos polímeros de bajo peso molecular pueden prepararse asimismo por otros métodos, incluyendo, por ejemplo, la llamada reacción de esterificación directa entre glicol de etileno y ácido tereftálico.

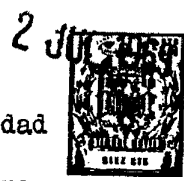
10 Hasta ahora, se han sugerido diversos materiales como catalizadores de policondensación para policondensar el tereftalato bis-2-hidroxietilo o su polímero de bajo peso molecular para proveer las resinas de alto peso molecular útiles para la preparación de filamentos o películas. Es
15 deseable que tales catalizadores de policondensación actúen no solamente para formar resinas de alto peso molecular, sino que produzcan las resinas con buen color, bajo contenido de carboxilo y altos puntos de fusión.

Desde un punto de vista comercial, es esencial que la
20 resina de poliéster sea producida en el tiempo más corto posible y con las propiedades físicas deseadas. Una resina de tereftalato de polietileno apropiada para hilado por fusión debe tener substancialmente poco color, un valor de contenido de carboxilo de no más de 50 equivalentes por millón de gramos (eq./10⁶ gr. o meq./kg.) aproximadamente, un punto de fusión birefringente de cuando menos aproximadamente 255°C. y una viscosidad intrínseca
25 preferiblemente de no menos de 0,60 aproximadamente (determinada en solución de 60% fenol y 40% tetracloroetano, peso/peso, a 30°C.) con el fin de que los filamentos for-
30

1.7.69

- 2 -

368817



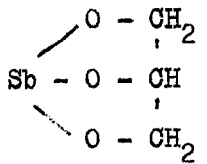
mados de ella posean un nivel satisfactorio de estabilidad hidrolítica, estabilidad térmica, estabilidad a luz ultravioleta y un alto grado de tenacidad.

5 Es un objeto de la presente invención proveer un método para preparar poliésteres lineales termoplásticos y altamente poliméricos por la policondensación de tereftalato bis-2-hidroxietilo o sus polímeros de bajo peso molecular en la presencia de un catalizador de policondensación novedoso y eficiente.

10 Este y otros objetos son logrados de acuerdo con esta invención, que implica un método para preparar una resina de poliéster termoplástica formadora de filamento o película que comprende policondensar tereftalato bis-2-hidroxietilo o sus polímeros de bajo peso molecular en la presencia de una cantidad catalítica de antimonita de glicerilo.

15 La antimonita de glicerilo tiene la siguiente fórmula estructural:

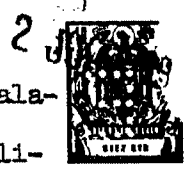
20



25

Debe entenderse que el método para preparar el tereftalato bis-2-hidroxietilo o su polímero de bajo peso molecular no es crítico con respecto a la presente invención. Sin embargo, como es la práctica general, es preferido que el éster bis o el producto de bajo peso molecular

30



lar sea obtenido por intercambio de éster entre tereftalato dimetílico y glicol de etileno en una relación de glicol a tereftalato de desde 1:1 a 15:1 aproximadamente, de preferencia de desde 1,2:1 a 2,6:1 aproximadamente. Tales reacciones de transesterificación son generalmente realizadas a presión atmosférica en una atmósfera inerte, tal como nitrógeno, inicialmente a un límite de temperatura de desde 125°C. a 250°C. aproximadamente, pero de preferencia entre 150°C. y 200°C. aproximadamente, en la presencia de un catalizador de transesterificación. Durante la primera etapa de esta reacción, emana metanol y es removido continuamente por destilación. Después de un período de reacción de 1-2 horas aproximadamente, la temperatura de la mezcla de reacción es elevada desde 200°C. hasta 300°C. aproximadamente por 1-3 horas aproximadamente con el fin de completar la reacción y formar el éster bis o su prepolímero deseado.

Qualquier catalizador de transesterificación conocido apropiado, por ejemplo, hidruro de litio o acetato de zinc, puede usarse para catalizar la anterior reacción. Generalmente, el catalizador de transesterificación es usado en concentraciones de desde 0,01 a 0,2% aproximadamente, basado en el peso del tereftalato dimetílico usado en la mezcla de reacción inicial.

Otro método preferido para la preparación del éster bis o su polímero de bajo peso molecular es una reacción de esterificación directa entre ácido tereftálico y glicol de etileno a una relación de glicol a ácido de desde 1:1 a 15:1 aproximadamente, de preferencia desde 1,2:1 a 2,6:1 aproximadamente. La etapa de esterificación di-



5 recta es realizada generalmente a temperaturas que van desde 180°C. a 280°C. aproximadamente en la ausencia de una atmósfera conteniendo oxígeno a presión atmosférica o elevada por 1 a 4 horas aproximadamente para formar el producto deseado de bajo peso molecular. Por ejemplo, la reacción puede realizarse en una atmósfera de nitrógeno.

10 Cualquier aditivo de esterificación directa de primera etapa conocido apropiado puede usarse en este método. Por ejemplo, puede emplearse acetato de calcio o trietilamina. Los aditivos de primera etapa son usados generalmente en concentraciones que van desde 5×10^{-5} mol a 5×10^{-1} mol aproximadamente del aditivo por mol de ácido tereftálico en la mezcla de reacción inicial.

15 La etapa de policondensación de la presente invención es lograda al calentar el producto de primera etapa bajo presión reducida dentro de los límites de desde 0,05 mm. a 20 mm. de mercurio mientras está siendo agitado a una temperatura de desde 260°C. a 325°C. aproximadamente por 2 a 4 horas aproximadamente. De acuerdo con la presente invención, la antimonita de glicerilo es empleada generalmente en cantidades que van desde 0,01% a 0,2% aproximadamente, basado en el peso del producto por policondensarse. Usualmente, se ha encontrado que desde 0,02 a 0,1% aproximadamente, por peso, del catalizador de policondensación es preferido en la mayoría de los casos. Mientras que pueden emplearse concentraciones más altas o más bajas del catalizador, las cantidades menores a las indicadas antes son menos efectivas, mientras que las concentraciones más altas muestran poca o ninguna mejora en el producto o en el tiempo de obtener el producto. El cataliza-

20

25

30

368817



dor de policondensación es agregado ya sea antes, durante o después de la reacción de primera etapa y antes de la policondensación.

Los siguientes ejemplos son dados para ilustrar la presente invención. Todas las partes son por peso, a menos que se indique de otra manera.

EJEMPLO I

Una mezcla que comprende 600 g. de tereftalato dimetilico, 396 mls. de glicol de etileno y 0,24 g. de hidruro de litio fué cargada dentro de un recipiente de reacción equipado con entrada de nitrógeno, medios de calentamiento y medios de agitación. La mezcla de reacción fué agitada y calentada a presión atmosférica a 197°C. bajo una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción fué retenida a la anterior temperatura por 2 horas aproximadamente durante cuando cerca del 80% del metanol derivado fué removido. La temperatura de la mezcla de reacción fué luego permitida elevarse a 230°C. sobre un período de 1 horas aproximadamente para destilar y sacar el metanol derivado restante y una pequeña porción del glicol de etileno excesivo y formar un prepolímero de poliéster. El producto de prepolímero fué permitido enfriar bajo una atmósfera de nitrógeno.

EJEMPLO II

Cincuenta gramos del producto de prepolímero del Ejemplo I fueron mezclados con 0,02 g. de antimonita de glicerilo, $C_3H_5SbO_3$ y colocados en un recipiente de reacción. La mezcla de reacción fué calentada hasta 280°C. aproximadamente bajo presión reducida de 0,1 mm. aproximadamente de mercurio mientras se encontraba en agitación



por 2 horas aproximadamente para producir la formación de un producto de resina de poliéster de alto peso molecular.

El producto de resina fué enfriado bajo una atmósfera de nitrógeno. La resina de poliéster formada tenía una viscosidad intrínseca de 0,847, un contenido de carboxilo de 11,0 meq./kg., y un punto de fusión de 260-262°C.

EJEMPLO III

Una mezcla combinada 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, medios de calentamiento y medios de agitación. La mezcla de reacción fué agitada y la temperatura elevada a 197°C. aproximadamente bajo un manto de nitrógeno a presión atmosférica. En aproximadamente 190°C., una mezcla azeotrópica de agua y trietilamina comenzó a destilarse fuera. La mezcla azeotrópica fué continuamente separada por medio del aparato Dean-Starke, y la trietilamina recuperada fué continuamente regresada al recipiente de reacción. La mezcla de reacción se hizo casi clara y luego la temperatura fué permitida elevarse a 230°C. en un período de una hora para formar el prepolímero de poliéster. El producto fué permitido enfriar bajo una atmósfera de nitrógeno.

EJEMPLO IV

Cincuenta gramos del producto de prepolímero del Ejemplo III fueron mezclados con 0,02 g. de antimonita de glicerilo, $C_3H_5SbO_3$, y colocados en un recipiente de reacción. Esta mezcla de reacción fué calentada hasta 280°C. aproximadamente bajo presión reducida de aproxima-

368817



damente 0,1 mm. de mercurio mientras se encontraba bajo
 agitación por 2 horas aproximadamente para producir la
 formación de una resina de poliéster de alto peso molecu-
 lar. La resina fué enfriada bajo una atmósfera de nitróge-
 5 no. El producto fué encontrado tener una viscosidad in-
 trínseca de 0,773, un contenido de carboxilo de
 7 meq./kg., y un punto de fusión de 257-260°C.

Los copolímeros de tereftalato en los que pequeñas
 cantidades (hasta 10 mol % aproximadamente) de agrupamien-
 10 tos diol o diácido son incluídas en la cadena de polímero,
 para mejorar las propiedades de la resina de alto peso
 molecular, tal como capacidad a teñido, retardo de flama,
 y similares, son incluídos en el proceso de esta inven-
 ción. De esta manera, el polímero de bajo peso molecular
 15 de tereftalato bis-2-hidroxietilo puede incluir pequeñas
 cantidades de otras sustancias policondensables, como es
 bien sabido en la técnica.

Los resultados en los anteriores ejemplos indican
 que la presencia de antimonita de glicerilo durante la
 20 poli-condensación de los prepolímeros de tereftalato ace-
 lera la velocidad de la poli-condensación y mejora las
 propiedades del poliéster resultante. Las resinas de po-
 liéster producidas por el presente método tienen altos
 pesos moleculares, altos puntos de fusión y bajos conteni-
 25 dos de carboxilo, haciendo a estas resinas por ello par-
 ticularmente apropiadas para la hilatura de fusión de
 artículos con forma, tal como filamentos o películas.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en
 Estados Unidos de América, el día 27 de Julio de 1.968,
 30 bajo el N° 740.466, se acoge a los beneficios del artículo

51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



- N O T A -

5

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:

10

1.- Un procedimiento para preparar una resina de poliéster termoplástica, formadora de filamentos o películas, que comprende policondensar tereftalato bis-2-hidroxietilo o sus polímeros de bajo peso molecular en la presencia de una cantidad catalítica de un catalizador, caracterizado en que el catalizador es antimonita de glicerilo.

15

2.- El procedimiento de la reivindicación 1, caracterizado en que la antimonita de glicerilo está presente en una cantidad de desde 0,01 a 0,2% aproximadamente, basado en el peso del material por policondensarse.

20

3.- Un procedimiento para preparar una resina de poliéster termoplástica, formadora de filamentos o películas.

25

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

Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina

por una sola cara.

2 JUL 1969



Madrid,

P.A.

Alberto de Elizaburu
Noi Poder

368817

1.7.69

- 10 -

A.F.A.