

370-85



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE C-08
SUBCLASE G

PATENTE DE INVENCION

Your Lette No. 5355

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para preparar un poliéster microcristalino finamente dividido.

..=..=..=

Solicitante:

FMC CORPORATION, entidad norteamericana, residente en 633 Third Avenue, New York, New York, EE.UU. de A.

..=..=..=

Esta invención se refiere a un procedimiento de obtención de poliésteres microcristalinos finamente divididos derivados de poliésteres lineales sintéticos.

5. Es conocido que los poliésteres lineales

**POOR
QUALITY**



sintéticos poseen una estructura de red cristalina-amorfa que consiste en regiones de alto orden comúnmente referidas como cristalinas y regiones de bajo orden comúnmente referidas como amorfas. En esta estructura de red, las ca-

5. denas primarias se extienden a través de una serie de microcristales conectándolos por regiones amorfas o articulaciones que implican enlaces moleculares primarios. En virtud de la resistencia de los enlaces moleculares primarios, no es práctico liberar los microcristales por medios mecánicos, tal como por frotación o molienda. El disolver y reprecipitar el poliéster resulta meramente en una nueva disposición de la red cristalina-amorfa, que conduce nuevamente a una continua de áreas cristalinas y amorfas, conectadas por enlaces moleculares primarios.

10. 15. Es asimismo conocido que los poliésteres lineales sintéticos que tienen un peso molecular suficientemente alto para permitir su conversión en fibras, poseen características de tenacidad y elásticas que hacen de la molienda de los poliésteres en partículas finamente divididas extremadamente difícil. La precipitación de éstos poliésteres desde una solución tiende a producir masas viscosas y cohesivas. Mientras que los poliésteres de bajo peso molecular pueden molerse a un estado finamente dividido, las partículas resultantes se caracterizan aún por una típica estructura de red de poliéster cristalina-amorfa. No forman dispersiones coloidales y geles estables en medios de hinchamiento líquidos como se define aquí.

20. 25. Se ha descubierto ahora que los poliésteres lineales sintéticos microcristalinos finamente divididos, 30. caracterizados por un agudo patrón de difracción de rayos



X y ser capaces de formar dispersiones coloidales y geles estables en medios de hinchamiento líquidos, teniendo los medios mencionados una acción de hinchamiento mínima sobre los microcristales que puede solvatar la superficie sin destruir el interior de los microcristales, pueden obtenerse por medio de un procedimiento de dos etapas esencialmente en el que (1) las áreas amorfas del poliéster lineal son eliminadas por hidrólisis y (2) los agregados resultantes de los microcristales son separados en microcristales particulados por frotación mecánica.

De acuerdo con la presente invención, los poliésteres microcristalinos se obtienen al someter el poliéster lineal sintético a condiciones hidrolíticas capaces de hidrolizar las áreas amorfas del poliéster, mientras las áreas cristalinas permanecen relativamente sin afectar. Tal hidrólisis selectiva se logra conduciendo la reacción en un medio que ejerce una moderada acción de hinchamiento sobre la resina de poliéster sin perturbar su cristalinidad. Idealmente el medio debe producir apenas suficiente hinchamiento con lo que el agente hidrolítico puede penetrar en las áreas amorfas del poliéster sin afectar sustancialmente la integridad cristalina.

En general, se ha comprobado que ciertos tipos de disolventes orgánicos, ya sean solos o en mezcla son capaces de proporcionar el efecto de hinchamiento en un grado satisfactorio. La clase particular de poliéster a degradarse así como su grado de cristalinidad, determinará la selección del disolvente para lograr un funcionamiento óptimo. El agente hidrolítico puede ser

26 AGO



- 4 -

cualquiera de los tipos capaces de romper enlaces de éster, aún cuando son preferidos los materiales básicos. Las bases apropiadas incluyen miembros tanto orgánicos como inorgánicos y a este respecto se hace referencia a las aminas

5. alifáticas inferiores, por ejemplo, etilamina, n-propilamina; urea; hidróxido de amonio y sus derivados alquilados, así como bases inorgánicas tales como carbonatos e hidróxidos de metal alcalino, siendo los ejemplos preferidos de éstos últimos los hidroxidos de sodio y de potasio.
10. Un medio hidrolítico especialmente efectivo, en particular para resinas de policarbonato, consiste en acetato de etilo que contiene una pequeña cantidad de hidróxido de sodio etanólico. Al refluir durante unas pocas horas en la mezcla antes descrita, los gránulos o fibras de resina de policarbonato se convierten casi cuantitativamente en material microcristalino.
- 15.

- Una característica de los polímeros microcristalinos que han sido liberados sustancialmente de áreas amorfas, es la facilidad con que pueden triturarse a un
20. polvo fino. De hecho, esta propiedad puede utilizarse de una manera conveniente para seleccionar el medio hidrolítico así como para vigilar el curso de la reacción. Todo lo que se requiere es que las muestras de la resina de poliéster particular sean extraídas de la mezcla de reacción de tiempo en tiempo, secadas y colocadas entre dos
 25. platinas de microscopio y frotadas con suavidad usando una presión moderada de los dedos. Una vez que las áreas amorfas han sido hidrolizadas, las partículas de polímero se trituran fácilmente al frotarse entre las platinas
 30. de vidrio.

26 AG



Cuando las partículas de polímero se vuelven pegajosas, esto significa que el medio disolvente es demasiado fuerte y que la red cristalina está siendo indebidamente aflojada o incluso parcialmente disuelta. Por otro lado, si después de un prolongado tratamiento hidrolítico, no se ha desarrollado señal alguna de cristalinidad, esto significa que el medio disolvente particular dejó de ejercer incluso un hinchamiento mínimo del polímero como para permitir al agente hidrolítico penetrar en las áreas amorfas.

En general, se ha encontrado que el hinchamiento requerido para lograr un ataque hidrolítico máximo de las áreas amorfas del polímero, mientras se retiene su cristalinidad, puede comprobarse después de unas pocas reacciones de prueba. Los expertos en la técnica de polímeros están familiarizadas con el efecto de los disolventes sobre los polímeros y serán capaces de seleccionar medios hidrolíticos óptimos para obtener los poliésteres microcristalinos de acuerdo con la invención con un mínimo de pruebas.

La temperatura a la que la hidrólisis del poliéster es realizada no es particularmente crítica y normalmente será desde la temperatura ambiente aproximadamente a 200°C aproximadamente. Se ha encontrado conveniente refluir el poliéster en el medio hidrolítico y cuando se usan disolventes orgánicos comunes para éste fin, la temperatura probablemente estará en el límite de 100°C aproximadamente.

La duración de la hidrólisis variará de acuerdo con la temperatura y el medio líquido específico, así



como del poliéster particular empleado. Normalmente desde 1/2 hora a 10 horas aproximadamente producirá rendimientos y resultados satisfactorios. Como anteriormente se ha señalado, en ningún caso el disolvente debe ejercer una acción de hinchamiento tan fuerte sobre el poliéster como para perturbar su integridad cristalina.

5.

Se cree que el ataque del reactivo hidrolítico está dirigido hacia el enlace de éster y como consecuencia, los grupos terminales en el polímero hidrolizado serán las funciones carboxi e hidroxil cuando se usan bases minerales, mientras que el uso de aminas formará grupos terminales amida.

10.

Aún cuando puede usarse directamente, tal como se compra o se prepara, el poliéster se somete con preferencia a un tratamiento de pre-recocido con el fin de aumentar su cristalinidad. Un procedimiento típico consiste en calentar pellets de resina de poliéster a 150°C aproximadamente durante una hora en una atmósfera de nitrógeno. Otro procedimiento satisfactorio consiste en sumergir los pellets en un líquido inerte tal como dimetilsilicona durante cuatro horas en los límites generales de 125°C a 150°C. El material tratado se lava para librarle del aceite de silicona con un disolvente apropiado tal como acetona y luego se seca al aire.

15.

20.

25. Los poliésteres lineales cristalinos usados aquí son materiales poliméricos bien conocidos, de los que su descripción y preparación se establecen en diversas revistas y textos relacionados con la ciencia de los polímeros. Los poliésteres ejemplares que pueden convertirse al estado microcristalino por el procedimiento

30.



- de la invención incluyen los siguientes: politereftalato de etileno; politereftalato de 1,4-butileno; poliéster de 1,4-ciclohexanodimetanol con ácido tereftálico; poliéster de etilenglicol con ácido ftálico y un ácido dibásico alifático, v.g., ácidos malónicos, adípico, fumárico, maléico y sebácico; poliéster de neopentilglicol con ácido ftálico; policarbonato de alquileo tal como policarbonato de etileno, policarbonato de 1,4-butileno y policarbonato de 1,5-pentileno; poliéster de ácido carbónico con bisfenoles
10. v.g., 4,4'-sec-butilidendifenol, 4,4'-isopropilidendifenol, 4,4'-metilidendifenol, 1,4-ciclohexanodifenol y 4,4'-sulfonildifenol, incluyendo sus ésteres mixtos.

- El poliéster microcristalino aislado en forma agregada es convertido en microcristales libres por la acción
15. mecánica de esfuerzo cortante del tipo provisto por molinos de frotación, mezcladores planetarios, mezcladores sónicos y molinos. La rotura mecánica del polimero parcialmente degradado se ejecuta efectivamente en un líquido que ejerce un efecto de hinchamiento controlado sobre los microcristales y para los fines de esta invención puede llamarse "medio líquido de hinchamiento". Estos medios líquidos tienen una acción de hinchamiento mínima hacia los microcristales y pueden solvatar o tender a solvatar la superficie de los microcristales individuales pero no atacan ni
 20. destruyen el orden lateral o la cristalinidad en el interior de los microcristales. Aún cuando los poliésteres son relativamente insensibles al agua, los productos de poliéster cristalino de esta invención, particularmente aquellos que tienen esencialmente todo el material por debajo
 30. de una micra de tamaño y que contienen algunas partículas



por debajo de 0,01 micras de tamaño, son dispersables en agua para formar dispersiones y geles estables. Por tanto el agua es considerada un medio líquido de hinchamiento para los fines de la invención. Otros agentes satisfacto-

5. rios incluyen, por ejemplo, soluciones acuosas diluidas de ácidos alifáticos inferiores que incluyen a los ácidos fórmico, acético, dicloroacético y tricloroacético; alcoholes alifáticos inferiores que incluyen metanol, etanol e isopropanol; mezclas de fenol, cresol y resorcinol con
10. agua; cetonas tales como acetona, aldehídos tales como formaldehído y acetaldehído; y otros disolventes orgánicos tal como formamida y dimetilformamida.

- La desintegración mecánica se realiza en tal extensión que el material particulado resultante se caracteriza por formar una suspensión estable en el medio de hinchamiento líquido en el que es frotado o en el que es dispersado subsecuentemente. La cantidad de desintegración debe ser suficiente, por lo que al menos 5% en peso tiene un tamaño de partícula que no excede de una micra y de preferencia hasta por lo menos 95% en peso tie-
15. ne un tamaño de partícula no mayor a una micra y al menos
 20. 10% aproximadamente tiene un tamaño de partícula no mayor a 0,1 micras aproximadamente. Por suspensión estable se entiende una en la que el material frotado no sedimenta ,
 25. sino que permanece suspendido indefinidamente incluso durante períodos de semanas y meses. A una concentración menor del material frotado la suspensión es una dispersión, mientras que a concentración alta en un gel.

- Siguiendo la desintegración mecánica del material hidrolizado, el producto resultante, ya sea una dis-
- 30.



persión o un gel, puede usarse como tal, o puede secarse, o de manera deseable puede separarse en fracciones que tienen una distribución de tamaño de partícula más uniforme.

El material frotado seco se dispersa fácilmente de nuevo

5. en un medio líquido de hinchamiento del tipo antes mencionado, con la ayuda de un agitador tipo mezclador.

Para obtener productos secos, hay un número de procedimientos de secado disponibles y mientras que el material dispersable resulte de cada procedimiento, algunos

10. son más ventajosos y deseables que otros. Los ejemplos de secado incluyen secado por congelación, secado por aspersión secado en tambor, secado por desplazamiento de disolvente y secado en horno. El fraccionamiento de los productos frotados puede efectuarse por técnicas de separación tal como cernido mecánico, sedimentación en un líquido o centrifugación. Los separadores tipo ciclón son muy útiles para el producto seco.

Pueden hacerse artículos conformados a partir de las dispersiones estables de ésta invención al conformar la dispersión en la forma deseada, por ejemplo por extrusión o moldeo, y lavar o sumergir el artículo formado en agua o en una solución alcalina diluida tal como hidróxido de sodio. O, los geles de poliéster microcristalino o el material frotado seco pueden mezclarse con un agente plastificante apropiado y la mezcla extruirse o moldearse en diversas formas y secarse. Las dispersiones y geles son útiles en la producción de películas, como recubrimientos para diversos materiales de base tal como papel y madera, y como agente aglutinantes en telas no tejidas.

- 25.
30. Los poliésteres microcristalinos de ésta invención son asi-



mismo útiles para mezclarse con otros productos microcristalinos, tal como celulosa microcristalina, fécula microcristalina y nylon microcristalino en la producción de polvos para moldear y objetos estructurales.

- 5. Se establecen los siguientes ejemplos para ilustrar la producción de poliésteres microcristalinos y sus usos:

EJEMPLO 1

- 10. Una mezcla de 10,0 g de fibra de politereftalato de etileno, 3,5 g de n-propilamina, 1,76 ml de etilenglicol y 134,5 ml de agua, fué calentada sin agitación a $150 \pm 5^{\circ}C$ durante un periodo de 3 horas. El producto de reacción fue lavado con agua hasta que el pH de los lavados era de 7-8 aproximadamente. El rendimiento de
- 15. producto microcristalino fué de 80%.

Usando el procedimiento general y las condiciones que se proporcionan para el ejemplo 1, fueron realizados los siguientes ejemplos adicionales:

- 20. Ejemplo 2. Composición: 10,0 g de pellets de politereftalato de etileno, 3,5 g de n-propilamina y 136,5 ml de agua. Condiciones: $150 \pm 5^{\circ}C$. Sin agitación. Tiempo de reacción - 3 horas. Comentarios: Producto microcristalino, rendimiento: 72%.

- 25. Ejemplo 3. Composición: 10,0 g de pellets de politereftalato de etileno (recocidos con calor), 3,5 g de n-propilamina, 1,76 g de etilenglicol y 134,0 ml de agua. Condiciones: $150 \pm 5^{\circ}C$. Sin agitación. Tiempo de reacción 3 horas. Comentarios: Producto microcristalino, rendimiento: 74%

- 30. Ejemplo 4. Composición: 10,0 g de fibra de poli-



tereftalato de etileno, 2,0 g de etilendiamina, 1,0 g de etilenglicol y 137,0 ml de agua. Condiciones: $150 \pm 5^{\circ}\text{C}$. Sin agitación. Tiempo de reacción - 4 horas. Comentarios: Producto microcristalino, rendimiento. 82%.

5. Ejemplo 5. Composición: 10,0 g de fibra de politereftalato de etilen, 3,5 g de úrea y 136,5 g de agua. Condiciones: $150 \pm 5^{\circ}\text{C}$. Sin agitación. Tiempo de reacción - 4 horas. Comentarios: Producto microcristalino, rendimiento: 80%.

10. Ejemplo 6. Composición: 10,0 g de pellets de politereftalato de etileno (recocidos con calor), 5,0 mol de hidróxido de amonio (29,5 %) y 136,5 g de agua. Condiciones: $150 \pm 5^{\circ}\text{C}$. Sin agitación. Tiempo de reacción - 2 horas, agitación ocasional. Comentarios: Producto Microcristalino, rendimiento: 85%.

15. Ejemplo 7. Composición: 10,0 g de policarbonato de Bisfenol A*, 2,5 ml de hidróxido de amonio (29,5%) y 136,0 ml de agua. Condiciones: $150 \pm 5^{\circ}\text{C}$ durante 3 horas con agitación ocasional. Comentarios: Producto microcristalino, rendimiento: 61%.

20. Ejemplo 8 . Composición: 60,0 g de policarbonato de Bisfenol A*, 600,0 ml de acetato de etilo, 30,0 ml de una solución preparada al agregar 5 ml de una solución que contiene 1,0 g de hidróxido de sodio por 99,0 ml de etanol absoluto de 100 ml de acetato de etilo. Condiciones: Reflujo durante 3 horas; lavar con agua y secar a 70°C . Comentarios: Producto microcristalino. Un gel al 25% en 70,0 ml de isopropano, 20,0 ml de agua, 10,0 ml de tetracloruro de carbono fué preparado por desintegración mecánica del producto en el medio líquido.

30.



- Ejemplo 9 . Composición: 40,0 g de policarbonato de Bisfenol A*, 400,0 ml de acetato de etilo y 20,0 ml de la solución de hidróxido de sodio y acetato de etilo del Ejemplo 8. Condiciones: Las condiciones de reacción del Ejemplo 8. Comentarios: Producto microcristalino.
5. Ejemplo 8. Comentarios: Producto microcristalino.

* Poliéster de 4,4'-isopropilideno difenol con ácido carbónico.

N O T A

10. Describa suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente
15. en Norteamérica con el número Ser 760.358 de 17 de septiembre de 1968, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por veinte años
20. en España sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN POLIESTER MICROCRISTALINO FINAMENTE DIVIDIDO, caracterizándose por lo siguiente:
- 1.- Procedimiento para preparar un poliéster microcristalino finamente dividido caracterizado porque
25. comprende tratar un poliéster lineal sintético con un agente hidrolítico capaz de romper los enlaces de éster, en un medio líquido que tiene una acción de hinchamiento moderada sobre el poliéster sin destruir su cristalinidad, y desintegrar mecánicamente el poliéster hidrolizado.
30. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1,



caracterizado porque el poliéster lineal se somete a un tratamiento de pre-recocido con calor antes de tratarse con un agente hidrolítico.

5. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el agente hidrolítico es una base.

10. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la hidrólisis se realiza a una temperatura, comprendida entre la temperatura ambiente aproximadamente y 200°C aproximadamente, durante un periodo de 0,5 a 10 horas aproximadamente.

15. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el poliéster es un policarbonato, la base es hidróxido de sodio disuelto en etanol y el medio líquido es acetato de etilo.

6.-Procedimiento para preparar un poliéster microcristalino finamente dividido, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de trece hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

5 AGO. 1969

FMC CORPORATION,

J. GOMEZ A. Y MODET
p. Firmados J. GOMEZ A. Y MODET