

20



428129

P.- 58.040

3301/SV/4/8317

C09j

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años

a nombre de VÝZKUMNÝ ÚSTAV KOŽEDELNÝ

entidad checoslovaca

establecida en Gottwaldov, Checoslovaquia

por: "METODO DE PREPARAR ADHESIVOS DE FUSION EN CALIENTE"

(Clase Internacional C09j)

20 AGO



La presente invención se refiere a un método para fabricar adhesivos de fusión en caliente a partir de poliésteres que no pueden transformarse en fibras, siendo estos poliésteres productos residuales de algunas de las operaciones de fabricación de fibras de poliésteres, empleando un agente estabilizante contra la degradación térmica de los adhesivos de fusión en caliente en forma de un compuesto de fósforo trivalente, tal como por ejemplo ácido fosforoso, fosfito de trifenilo o fosfito de tri-nonilfenilo.

Cuando se fabrican fibras de poliéster, si los componentes básicos son poli(tereftalato de etileno) y sus copoliésteres químicamente semejantes, no pueden transformarse en fibras aquellos poliésteres cuyo peso molecular, expresado en términos del llamado índice de viscosidad límite, es mucho mayor de aproximadamente 0,65. Además, cuando se fabrican las fibras de poliésteres es importante que las cargas de producción individuales de poliésteres que se transforman juntas en fibras no muestren diferencias sustanciales en los índices de viscosidad límites. Cuando se fabrican fibras de poliéster a escala industrial se producen cantidades comparativamente grandes de polímeros que

12-8-74



no satisfacen bien ambos requisitos previos, como resultado de lo cual estos polímeros no pueden considerarse como adecuados para la fabricación de fibras de poliésteres. Durante las llamadas condiciones de fabricación interrumpida, o paradas de producción, se producen frecuentemente polímeros que muestran valores del índice de viscosidad límite en el intervalo de 0,4 a 0,65; alternativamente, se producen poliésteres con valores del índice de viscosidad límite que exceden del valor de 0,65, pero con variaciones sustanciales de homogeneidad.

Los poliésteres que no pueden transformarse en fibras tienen un carácter de productos residuales procedentes de algunas de las operaciones de fabricación de las fibras de poliéster. Pueden existir en formas variables, como por ejemplo en forma de gránulos, hilos, láminas e incluso terrones. Aún no se ha resuelto el empleo práctico de estos productos residuales, especialmente su empleo económico. En grado limitado, se recuperan los componentes de partida a partir de estos poliésteres, o se producen materiales residuales similares a fibras a partir de los mismos, que se usan como material de carga ligero. No se ha encontrado hasta ahora ningún uso para los poliésteres residuales que existen en forma de terrones.



El método según la presente invención ha resuelto el problema de emplear los productos de poliéster residuales que no pueden transformarse en fibras, fabricando adhesivos de fusión en caliente a partir de los mismos. La característica esencial del método según la presente invención es que los poliésteres que no pueden transformarse en fibras se hacen reaccionar en un estado fundido en caliente con compuestos modificadores, como por ejemplo poliésteres glicólicos lineales, que contienen ácidos dicarboxílicos alifáticos de la fórmula general $\text{HOOC-}/\text{CH}_2/\text{n}-\text{COOH}$, donde $1 < n < 10$, o con derivados de estos ácidos que contienen de uno a dos enlaces insaturados en la cadena de carbono, y poliésteres glicólicos lineales de ácidos dicarboxílicos aromáticos, principalmente los ácidos tereftálico, isoftálico y ftálico, y eventualmente derivados sulfonados o derivados clorados de estos ácidos, mientras que los compuestos glicólicos de estos poliésteres son glicoles lineales de la fórmula general $\text{HO-}/\text{CH}_2/\text{n}-\text{OH}$, donde $1 < n < 10$, y eventualmente los productos de condensación y derivados de los mismos, en los que algunos de los átomos de hidrógeno de la cadena han sido sustituidos con grupos metilol. Se usan de 10 a 100 partes en peso de los componentes

20 ABO 1974



modificadores por 100 partes en peso de los poliésteres que no pueden transformarse en fibras.

Una de las mayores ventajas que ofrece el método según la presente invención está en la posibilidad de hacer un uso perfecto de materiales residuales industriales para los que hasta ahora no se ha encontrado un método de eliminación. Los parámetros técnicos de los adhesivos de fusión en caliente fabricados por el método según la presente invención pueden considerarse como muy favorables. Ha de resaltarse a este respecto que el adhesivo de fusión en caliente fabricado por el método según la presente invención muestra un valor del punto de fusión por el que se determina de antemano como muy adecuado para uso en la industria de fabricación de calzado. Los adhesivos muestran también una mejor adhesión y propiedades mecánicas, y al mismo tiempo disminuye también su velocidad de degradación térmica. En líneas generales, el método según la presente invención constituye casi una solución ideal al problema de emplear el material residual de poliéster que no puede transformarse en fibras, y, lo que es de máxima importancia, además de sus parámetros técnicos muy favorables, este método según la presente invención va aparejado con condiciones poco exigentes

de fabricación desde el punto de vista económico.

Debido al hecho de que los poliésteres que no pueden transformarse en fibras, no pueden usarse sólo directamente como adhesivos de fusión en caliente, a causa de su punto de fusión demasiado elevado, sus altas temperaturas de tratamiento, y su velocidad elevada de degradación térmica en condiciones de altas temperaturas, se sigue el procedimiento siguiente conforme al método según la presente invención. Los poliésteres o copoliésteres lineales que no pueden transformarse en fibras, se transforman, calentándolos a una temperatura comprendida entre 230 y 290°C, en un estado fundido en caliente, y después se someten a esterólisis por adición de desde 10 a 100 partes en peso de un agente modificador respectivo, basadas en 100 partes en peso del poliéster que no puede transformarse en fibras, con lo que se separan de la mezcla de reacción productos de bajo peso molecular de la reacción de esterólisis reduciendo la presión en el recipiente de reacción, y finalmente el adhesivo de fusión en caliente obtenido se descarga del recipiente de reacción. La preparación real del adhesivo, tal como se ha mencionado anteriormente, se efectúa a temperaturas superiores al punto de fusión del poliéster de partida, que usualmente está en el



intervalo de desde 230 a 290°C. El poliéster de partida se introduce primero en el recipiente de reacción, y después se añade el agente modificador. Después, la mezcla de reacción se calienta a la respectiva temperatura de reacción. Una vez alcanzada la temperatura de reacción se añade el agente estabilizante contra la degradación térmica, agitando al mismo tiempo el contenido del recipiente de reacción, en una cantidad de desde 0,05 a 3 por ciento, que depende estrechamente del grado de calidad del poliéster de partida. Una vez que ha tenido lugar la reacción de esterólisis, para la que por regla general se requieren aproximadamente de 0,5 a 4 horas, los productos de bajo peso molecular de la reacción se separan del recipiente de reacción a una presión reducida de desde 5 a 1×10^{-3} torr. El período de descarga dura usualmente desde aproximadamente 0,5 a 6 horas. Una vez suprimida la presión reducida, el adhesivo de fusión en caliente final se vierte desde el recipiente de reacción en moldes para su posterior tratamiento, o alternativamente se le dan directamente formas adecuadas para su uso como aglutinante, como por ejemplo gránulos, o principalmente láminas u otras formas geométricas adecuadas.

25

Como agentes modificadores se usan poliés-



5 teres glicólicos lineales que, hablando en términos
generales, contienen ácidos dicarboxílicos alifáti-
cos de la fórmula general $\text{HOOC-}/\text{CH}_2/\text{n}-\text{COOH}$, donde n
es un número entero mayor que 1, aunque no excede
de 10, o derivados de estos ácidos que contienen de
uno a dos enlaces insaturados en la cadena carbona-
da, poliésteres glicólicos lineales de ácidos dicar-
boxílicos aromáticos, principalmente los ácidos te-
reftálico, isoftálico y ftálico, eventualmente deri-
10 vados de estos ácidos, por ejemplo derivados sulfo-
nados y derivados clorados.

Los componentes glicólicos de estos poliés-
teres pueden seleccionarse del grupo que consta de
glicoles lineales de la fórmula general $\text{HO-}/\text{CH}_2/\text{n}-\text{OH}$,
15 donde n es un número entero mayor que 1 pero que no
excede de 10, o sus productos de condensación, tales
como por ejemplo dímeros, trímeros y poliglicoles su-
periores de fórmulas generales $\text{HO-}/\text{CH}_2/\text{n}-\text{O-}/\text{CH}_2/\text{n}-\text{OH}$,
 $\text{HO-}/\text{CH}_2/\text{n}-\text{O-}/\text{CH}_2/\text{n}-\text{O-}/\text{CH}_2/\text{n}-\text{OH}$, etc.

20 Además pueden emplearse también glicoles de
los que algunos átomos de hidrógeno de sus cadenas
carbonadas $-/\text{CH}_2/\text{n}-$ han sido sustituidos por grupos
metilol, como por ejemplo 1,2-polipropilenglicol,
1,3-butilenglicol y otros compuestos similares.

25 Realmente, cuando se pone en práctica el



1974

procedimiento según la presente invención, se usan los compuestos siguientes: poli(sebacato de etileno), poli(adipato de etileno), poli(azelato de etileno), poli(fumarato de etileno), poli(adipato de dietileno), poli(sebacato de dietileno), poli(fumarato de dietileno), poli(adipato de propileno), poli(maleato de propileno), poli(isoftalato de etileno), poli(sulfoftalato de etileno), poli(isoftalato de dietileno), poli(tereftalato de dietileno), poli(isoftalato de propileno), poli(tereftalato de propileno), ó poli(sebacato de propileno).

La cantidad de los agentes modificadores puede variar en el intervalo de desde 10 a 100 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de los poliésteres que no pueden transformarse en fibras.

Como agentes estabilizantes frente a la degradación térmica se usan algunos de los compuestos que contienen fósforo trivalente, como por ejemplo ácido fosforoso, fosfito de trifenilo, fosfito de tri-nonil-fenilo, y similares.

La expresión "índice de viscosidad límite", que se usa muy frecuentemente a lo largo de toda la Memoria, sirve como estimación del peso molecular del polímero adhesivo. Para los fines del método según la presente invención, los valores del índice de



viscosidad límite se determinan después de disolver los adhesivos de poliéster, los poliésteres iniciales o los agentes modificadores, en una mezcla de disolventes orgánicos que consta de fenol y tetracloroetano en una proporción de 1:3, usando un viscosímetro Ubbelohde a una temperatura de $30 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Puede obtenerse una información más detallada de los métodos para determinar el índice de viscosidad límite en el libro de V. Lacko: "Výroba a vlastnosti polyesterových vláken" ("Fabricación y propiedades de fibras de poliéster") páginas 104 a 111, publicado por ALFA Publishing House de Bratislava, Checoslovaquia, en 1968.

Para ilustrar más las características esenciales del método según la presente invención se dan varios Ejemplos en la Memoria descriptiva en lo que sigue.

Ejemplo 1

Un copoliéster residual de ácido tereftálico y ácido isoftálico con etilenglicol, en terrones, que comprende ambos ácidos en una proporción molar de 92:8, y que tiene un índice de viscosidad límite de 0,74, se tritura en un equipo adecuado, preferiblemente hasta formar pedacitos cuyo tamaño de partícula no excede de 5 mm. Después se mezclan 80 partes de

20



este copoliéster triturado con 20 partes en peso de poli(isoftalato de etileno) con un índice de viscosidad límite de 0,30 en un recipiente de reacción calentado previamente, provisto de agitador, a una temperatura de 280°C. Cuando se mezclan ambos componentes antes citados en el recipiente de reacción, primero se carga en él el copoliéster, y después su superficie se cubre uniformemente con la cantidad total de poli(isoftalato de etileno).

Después se calienta el contenido del recipiente de reacción hasta que se funde, agitando al mismo tiempo el contenido de vez en cuando durante un breve período de tiempo. Se obtiene una mezcla homogénea similar a una pasta. Durante este período, cuando el contenido del recipiente de reacción ha vuelto al estado fundido, en caliente, el poli(isoftalato de etileno) actúa al mismo tiempo como agente cambiador de calor, ayudando así a un paso rápido del copoliéster al estado fundido.

Debido al hecho de que la temperatura inicial del recipiente de reacción precalentado descien- de de modo muy importante una vez que la carga se ha puesto en el mismo y durante las fases iniciales de la fusión en caliente, la mezcla del recipiente de reacción tiene que calentarse con intensidad máxima.

10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
20 APR 1974
BUREAU OF METEOROLOGY

Una vez que la mezcla se ha homogeneizado y la temperatura de la reacción alcanza un valor de 280°C, se añaden uniformemente 0,05 partes de fosfito de tri-nonilfenilo. Después, la mezcla se mantiene a la temperatura citada durante dos horas, durante las cuales la mezcla funde completamente y tiene lugar la reacción de esterolisis. La temperatura de reacción ha de mantenerse con exactitud durante la reacción de esterolisis, por que cuando se sobrecalienta tienen lugar en mayor grado en la mezcla de reacción diversas reacciones de degradación, que influyen muy desfavorablemente en las propiedades de los adhesivos.

Una vez que la reacción de esterolisis ha terminado y se alcanza un equilibrio de reacción, se reduce gradualmente la presión en el recipiente de reacción, de modo que se alcancen valores de presión en el intervalo de 1 a 5 torr en aproximadamente 15 minutos. La mezcla de reacción se mantiene durante una hora a esta presión reducida. Durante este período de tiempo se separan productos de bajo peso molecular del recipiente de reacción, y la presión reducida se suprime con nitrógeno gaseoso. El adhesivo se vierte en moldes, en los que solidifica a las formas deseadas.



El adhesivo de fusión en caliente final tiene un punto de fusión de 210°C, un índice de viscosidad límite de 0,52 y una resistencia a la cizalladura de las juntas unidas por adhesión entre la suela y el costado de la caja del calzado en el intervalo de desde 15 a 17 kp/cm².

Ejemplo 2

En un recipiente de reacción precalentado equipado con agitador, se mezclan a una temperatura de 275°C, 76 partes en peso de poli(tereftalato de etileno) que no puede transformarse en fibras, que tiene un índice de viscosidad límite de 0,58, con 24 partes en peso de poli(adipato de etileno) que tiene un índice de viscosidad límite de 0,30. Usando un procedimiento similar al del Ejemplo 1, la mezcla de reacción se homogeniza, añadiendo a la misma 0,05 partes de fosfito de trifenilo. Después, la mezcla de reacción se mantiene a una temperatura de 275°C durante un período de 90 minutos, con posterior reducción sucesiva de la presión en el recipiente de reacción, hasta que se alcanza, en no más de quince minutos, un vacío en el intervalo de 1 a 5 torr. La mezcla se mantiene durante 60 minutos a este valor de la presión reducida. Una vez que los productos de bajo peso molecular de la

20



reacción de esterolisis se han separado del recipiente de reacción, la presión reducida se suprime con nitrógeno gaseoso y el adhesivo final se vierte en moldes, donde solidifica a las formas deseadas. El adhesivo tiene un punto de fusión de 215°C y un índice de viscosidad límite de 0,35.

Ejemplo 3

En un recipiente de reacción equipado con un agitador, que se ha precalentado a una temperatura de 280°C, se introducen 85 partes en peso de poli(tereftalato de etileno) que tiene un índice no homogéneo de viscosidad límite, cuyo valor medio puede estimarse en aproximadamente 0,68. Después se mezclan uniformemente con el poli(tereftalato de etileno) quince partes en peso de poli(fumarato de etileno) con un índice de viscosidad límite de 0,45. La secuencia de operaciones durante la homogenización y la mezcla es la misma que la descrita en el Ejemplo 1. Una vez que ha tenido lugar la homogenización completa, se añaden a la mezcla 0,08 partes de fosfito de tri-nonilfenilo. La mezcla se mantiene a la temperatura indicada durante un período de 90 minutos, que es un tiempo necesario para que tenga lugar la reacción de esterolisis completa. Una vez terminada la reacción de esterolisis y alcanzado



un equilibrio de reacción, la presión se reduce gradualmente en el recipiente de reacción, hasta que se alcanza dentro de quince minutos un vacío de 1 a 3 torr; la mezcla del recipiente de reacción se mantiene en este valor durante 70 minutos. Después, el vacío se suprime con nitrógeno gaseoso y el adhesivo acabado se vierte en moldes. El adhesivo final tiene un punto de fusión de 188°C y un índice de viscosidad límite de 0,43.

10 Ejemplo 4

Un material residual en terrones de un copoliéster de ácidos tereftálico y sulfoisoftálico con etilenglicol, que contenía ácidos tereftálico y sulfoisoftálico en una proporción molar de 98:2, con un índice de viscosidad límite de 0,70, se tritura en un equipo adecuado hasta formar pedacitos de un tamaño máximo de partícula de 7 mm. Después, 83 partes en peso del copoliéster antes citado se mezclan en un recipiente de reacción calentado previamente y equipado con un agitador, con diecisiete partes en peso de poli(sebacato de etileno) que tiene un índice de viscosidad límite de 0,62, a una temperatura de 285°C. Al mezclar los dos componentes, primero se carga en el recipiente de reacción el copoliéster antes citado, y después se coloca la cantidad total

20 AGO 1974

de poli(sebacato de etileno) sobre su superficie. Una vez homogeneizada la mezcla, se le añaden 0,5 partes de fosfito de trifenilo, y la mezcla se mantiene a una temperatura de 285°C durante un período de 80 minutos, para alcanzar una conversión de 100%.

Después de ello se reduce sucesivamente la presión en el recipiente de reacción, y la mezcla del mismo se mantiene en un valor de vacío de desde 1 a 5 torr durante un período de cincuenta minutos. Una vez transcurrido este período, el vacío se suprime con nitrógeno gaseoso y el adhesivo resultante se transforma en un adhesivo de fusión en caliente en forma de una lámina. De esta forma, el adhesivo de fusión en caliente se ajusta del mejor modo a los fines de unir por adhesión piezas de calzado por el procedimiento de batido, soldadura por alta frecuencia, y procedimientos similares conocidos en la técnica de fabricación de calzado. La lámina resultante de adhesivo de fusión en caliente tiene un punto de fusión de 172°C y un índice de viscosidad límite de 0,68.

Ejemplo 5

En un recipiente de reacción precalentado se mezclan 50 partes en peso de poli(tereftalato de

20 AGO 1974



5 etileno), que no puede transformarse en fibras, y
que tiene un índice de viscosidad límite de 0,62,
con 50 partes en peso de poli(isoftalato de etile-
no) de índice de viscosidad límite de 0,40, a una
temperatura de 275°C, haciéndose la mezcla de tal
modo que se asegura una homogenización relativa de
los componentes mezclados. Después de ello, la mez-
cla se homogeniza y se mezcla del mismo modo que el
descrito en los Ejemplos anteriores. Cuando ha ter-
minado el proceso de homogenización de la mezcla de
10 reacción, se le añade una parte en peso de fosfito
de tri-nonilfenilo.

Después de ello, la mezcla se hace reac-
cionar a una temperatura de 270°C, durante un perío-
do de sesenta minutos y bajo constante agitación de
15 la misma, tras lo que se hace el vacío en el recipien-
te de reacción hasta que se alcanza una presión en el
intervalo de 1 a 3 torr. En estas condiciones de pre-
sión y temperatura, la mezcla de reacción se hace
reaccionar durante setenta minutos más, y después se
20 suprime el vacío con nitrógeno gaseoso. Después, el
producto final de la reacción de esterólisis se trans-
forma en una forma adecuada. El adhesivo de fusión
fabricado muestra un punto de fusión de 142°C y un
25 índice de viscosidad límite de 0,58.



Ejemplo 6

Un material residual similar a hebras de poli(tereftalato de etileno), que tiene un índice de viscosidad límite de 0,78, se tritura en un equipo adecuado, lo más convenientemente hasta partículas de un tamaño máximo de 7 mm. Después, los pedacitos del poli(tereftalato de etileno) triturado se mezclan en un recipiente de reacción precalentado, a una temperatura de 285°C, y en cantidad total de 95 partes en peso, con cinco partes en peso de poli(sulfoftalato de etileno) de índice de viscosidad límite 0,52. Una vez que los componentes mezclados se han homogenizado y fundido en caliente, se les añaden 1,2 partes en peso de fosfito de tri-nonilfenilo, y la mezcla se hace reaccionar a una temperatura de 280°C durante un período de sesenta minutos.

Una vez transcurrido este período, la mezcla se somete a vacío de modo similar a los Ejemplos anteriores hasta un valor en el intervalo de 1 a 3 torr, y, una vez transcurridos sesenta minutos, se suprime el vacío con nitrógeno gaseoso. El producto final, que es un adhesivo, se vierte del recipiente de reacción y se le dan las formas deseadas. El adhesivo de fusión en caliente tiene un

20 ABO 1974



punto de fusión de 158°C y un índice de viscosidad límite de 0,74.

El método según la presente invención para utilizar poliésteres que no pueden transformarse en fibras puede aplicarse también al empleo de poliésteres que pueden transformarse en fibras, siempre que se observen ciertas condiciones de conducir la reacción de esterólisis de los componentes iniciales de reacción. Naturalmente, no hay razón ninguna para hacer ésto, ya que esta valiosa materia prima se emplea principalmente en la fabricación, en condiciones muy exigentes, de fibras de poliéster.

15

REIVINDICACIONES

20

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

25

13-8-74

- 19 -



1a.- Un método de fabricar adhesivos de fusión en caliente a partir de poliésteres que no pueden transformarse en fibras, siendo estos poliésteres productos residuales de algunas de las operaciones de fabricación de fibras de poliésteres, usando un agente estabilizante frente a la degradación térmica durante la fabricación de los adhesivos de fusión en caliente, en forma de compuestos de fósforo trivalente, como por ejemplo ácido fosforoso, fosfito de trifenilo o fosfito de tri-nonilfenilo, caracterizado por hacer reaccionar, en estado fundido en caliente, estos poliésteres que no pueden transformarse en fibras, con compuestos modificadores, como por ejemplos poliésteres glicólicos lineales, que contienen ácidos dicarboxílicos alifáticos de la fórmula general $\text{HOOC-}/\text{CH}_2/\text{n-}\text{COOH}$, donde $1 < n < 10$, o con derivados de estos ácidos que contienen de uno a dos enlaces insaturados en la cadena de carbono, y poliésteres glicólicos lineales de ácidos dicarboxílicos aromáticos, principalmente ácidos tereftálico, isoftálico y ftálico, y eventualmente derivados sulfonados y clorados de estos ácidos, mientras que el compuesto glicólico de los poliésteres son glicoles lineales de la fórmula general $\text{HO-}/\text{CH}_2/\text{n-OH}$,



20 AGO 1974

donde $1 < n < 10$, y eventualmente productos de condensación o derivados de los mismos en los que algunos de los átomos de hidrógeno de la cadena se han sustituido con grupos metilol.

5 2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, caracterizado por usar de 10 a 100 partes en peso de los componentes modificadores por 100 partes en peso de los poliésteres que no pueden transformarse en fibras.

10 3ª.- Método de preparar adhesivos de fusión en caliente.

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

15 Esta Memoria consta de veintiuna hojas escritas a máquina por una sola cara.

20 AGO, 1974

Madrid,

P.A.

Oscar de Elzaburu
Por Poder



20

25

13-8-74 CAL.

- 21 -

