

247551



P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

a favor de

La Seda de Barcelona, S.A. - de nacionalidad española - domicilia-
da en Avda. José Antonio Primo de Rivera, 654. BARCELONA.

por:

"Mejoras en la preparación de poliesteres y copoliesteres aromá-
ticos".

M e m o r i a D e s c r i p t i v a

La presente patente se refiere a la fabricación de polies-
teres y copoliesteres lineales aromáticos, particularmente a la
obtención de altos polímeros de esteres del ácido tereftálico.

En la fabricación de poliesteres lineales aromáticos,
5 pueden emplearse tanto ácidos dicarboxílicos aromáticos como sus

10 FEB



247551

derivados. Sin embargo, generalmente se parte de di-esteres de alcoholes alifáticos bajos, preferentemente del ester dimetilico. En presencia de un catalizador de esterificación se trata este dimetil ester con un diol, y el producto de reacción calentado a elevada
5 temperatura bajo reducida presión, en presencia de un catalizador de policondensación, se transforma inmediatamente en polímero.

Con preferencia suelen emplearse como catalizadores de policondensación, borato de zinc, óxido de cerio, óxido de plomo y óxido de germanio, y trióxido de antimonio. Otros compuestos químicos catalizadores de la mezcla de reacción son: compuestos de antimonio solubles, sales de ácidos monocarbónicos alifáticos y aromáticos del 3er y 4º grupo, así como ciertos sulfatos, cloruros y óxidos,
10 como p.e. dióxido de titanio y trióxido de boro. También son conocidos los aluminatos alcalinos o alcalinotérreos y los acetatos de cadmio, cobalto, manganeso y zinc.
15

Los compuestos de antimonio son de gran importancia, ya que influyen en la reacción de forma tal, que se obtienen fácilmente policondensados tan sólo ligeramente teñidos o coloreados. Generalmente se usan en combinación con un catalizador de esterificación,
20 como p.e. óxido de plomo, acetato de cobalto, estaño, bario o de calcio. El uso del trióxido de antimonio como catalizador, debe efectuarse en forma de dispersión, ya que sólo, se disuelve difícilmente en glicol. Debido a ello, se utilizan compuestos del antimonio que se disuelvan fácilmente en la mezcla de reacción. Pueden utilizarse las
25 sales de antimonio de ácidos débiles, sin embargo presentan la desventaja de incorporar materias extrañas a la mezcla de reacción, que dan lugar a una coloración y degradación del polímero, pudiendo además corroer a los aparatos utilizados.

Según el procedimiento de la presente patente se obtienen policondensados, mediante catalizadores de la condensación que no
30 dan lugar a ninguno de los inconvenientes inherentes a los cataliza-

247551

10



dores hasta ahora conocidos, p.e. coloración y/o degradación del polímero obtenido, si se usan como catalizadores los compuestos obtenidos calentando óxidos metálicos, p.e. trióxido de antimonio y trióxido de boro, en presencia de etilénglicol. Dicho calentamiento da lugar a la separación de agua; enfriando luego el producto de reacción obtenido, éste se presenta bajo forma de cristales muy finos, que corresponden a un compuesto de metal (p.e. antimonio o boro) con glicol. Estos compuestos se designan, en la presente memoria, como compuestos de metal-glicol, o más particularmente como compuestos antimonio-glicol.

El análisis de los compuestos purificados de antimonio-etilénglicol y de boro-etilénglicol, muestra que su composición corresponde a las fórmulas respectivas $Sb_2 (O-CH_2-CH_2-O)_3$ y $B_2 (O-CH_2-CH_2-O)_3$. La reacción puede asimismo tener lugar en presencia de otros dioles, como p.e. dietilénglicoles y trietilénglicoles; dichos compuestos son muy solubles. Los compuestos antimonio-etilénglicol son buenos catalizadores de policondensación de esteres (di-hidróxido-alquilo) de ácidos dicarbónicos aromáticos.

Los óxido metálicos catalizadores pueden pretratarse con glicol y luego calentarse. El compuesto cristalizado obtenido, una vez separado, puede usarse ventajosamente, según el procedimiento de la presente patente, como catalizador de policondensación de los compuestos hidroxí-alquilo de ácidos dicarbónicos aromáticos.

Dichos compuestos de antimonio-glicol presentan la ventaja de que pueden obtenerse en estado muy puro mediante recristalización, siendo muy solubles en la mezcla de reacción, muy activos como catalizadores de la policondensación, produciéndose polímeros de elevada viscosidad, prácticamente incoloros.

Es de especial importancia de que junto al antimonio no se encuentre ninguna materia extraña, a fin de excluir toda influencia perjudicial en la policondensación y/o en la calidad del polímero obtenido.

247551

10 FEB 195



5 La concentración óptima de un catalizador de policondensación varía entre 0,03 a 0,1%, sin embargo, la cantidad de catalizador a emplear no es crítica. Unicamente es de interés la regulación de la velocidad de reacción, a fin de que no se produzca ninguna influencia perjudicial sobre el color del producto final.

El catalizador puede añadirse al medio de reacción en que se formó el ester de dihidroxi-alquilo, ya sea antes o después de la esterificación y eventualmente en presencia de un catalizador de la esterificación.

10 El compuesto de antimonio-glicol, es en la preparación de todos los poliesteres lineales, un buen catalizador de la policondensación. Su uso es también muy ventajoso en la preparación de tereftalato de polietileno, cuando se parte de los productos de esterificación del tereftalato de dimetilo con glicol.

15 Dicho catalizador de policondensación puede usarse con resultados muy favorables en los procesos continuos, así como en los de disolución, suspensión y fusión.

Los siguientes ejemplos, sin carácter limitativo, ilustran el procedimiento de la presente patente.

20 Ejemplo 1

Preparación del catalizador

a) Compuesto de antimonio-glicol

25 Se hierven 800 cm³ de glicol juntamente con 100 g de trióxido de antimonio (punto de ebullición = 125° - 150°C) hasta que cesa el desprendimiento o destilación de vapor de agua. Después de una destilación fraccionada, el rendimiento de líquido destilado asciende a 17 cm³. Punto de ebullición aprox. 100°C (calculado para agua: 18.48 cm³). Se filtra la solución caliente restante y mediante enfriamiento da cristales bien formados.

30 Para fines analíticos se recristalizan estos cristales en glicol libre de agua, lavándolos repetidamente con dioxano y secándo-

247551

10 FEB



los luego bajo vacío. Tanto la cantidad de agua separada como el análisis elemental demuestra que la composición del producto responde a la fórmula: $Sb_2 (O-CH_2-CH_2-O)_3$.

5 Los cristales obtenidos son muy solubles en glicol y en butanodiol (1:4), mientras que el trióxido de antimonio es completamente insoluble en estos productos.

b) Compuesto de boro-glicol

10 Se hierven 350 cm³ de glicol con 100 g de óxido de boro hasta que cese la destilación de vapor de agua de la mezcla (punto de ebullición = 125° - 150°C). El rendimiento en líquido destilado asciende, después de fraccionar, a 75 cm³ de un producto con un punto de ebullición aprox. 100°C (calculado para agua 77,1 cm³).

Se filtra la solución caliente, y da, mediante enfriamiento, cristales bien formados.

15 Para fines analíticos se lavan repetidamente estos cristales con dioxano libre de agua. Tanto la cantidad de agua separada como el análisis elemental, muestran que la composición del producto responde a la fórmula: $B_2 (O-CH_2-CH_2-O)_3$.

20 Estos cristales funden a 163°C y son muy solubles en glicol y en butanodiol (1:4).

Ejemplo 2

25 Se calientan a 200°C, 100 partes de tereftalato de dimetilo, 100 partes de glicol y 0,04 partes de acetato de plomo, de forma que se destile metanol. A los 90 min, terminado el desprendimiento de metanol, se trasiega la mezcla a un tubo de cristal junto con 0,044 partes del compuesto de antimonio-glicol y se calienta en un baño de vapores de ftalato de dimetilo. Punto de ebullición: 282°C: Al principio se separa mucho glicol. Cuando disminuye considerablemente la separación, se prosigue el calentamiento durante 3 horas a elevado vacío. Es conveniente interrumpir periódicamente el vacío mediante adición de nitrógeno. Al final de la polimerización se enfría el tubo

30



247551

de reacción. El polímero obtenido disuelto en una mezcla de 40 partes de tetracloroetano por 60 partes de fenol, presenta una viscosidad intrínseca de $[\eta] = 0,54$ medida a 25°C.

Ejemplo 3

Se esterifican 100 partes de tereftalato dimetilico y
5 75 partes de etilénglicol. Luego se policondensan como en el ejemplo 2, en presencia de 0,015 partes de acetato de zinc y 0,044 partes del compuesto glicólico de antimonio. La recristalización termina a los 90 min. y la policondensación dura aprox. 2½ horas. El polímero fundido puede estirarse fácilmente, incluso en frío, en forma de hilos. Su color es ligeramente amarillo y brillante. $[\eta] =$
10 0,69.

Ejemplo 4

Se esterifican durante 2 h., 100 partes de tereftalato dimetilico y 92 partes de butanodiol-(1:4) en presencia de 0,03 partes de acetato de zinc y 0,056 partes del compuesto glicólico de antimonio. Luego se calienta el tubo de reacción durante 3 horas en vapores de diglicol (245°C). El polímero obtenido es brillante y amarillo claro. Su punto de fusión es de 220° - 224°C. $[\eta] =$
15 0,48.

20 Ejemplo 5

Se calientan durante 2 horas a 200°C, 100 partes de tereftalato de dimetilo, 5 partes de butadiol-(1:4) y 66,8 partes de etilénglicol, en presencia de 0,03 partes de acetato de zinc y 0,04 partes del compuesto glicólico de antimonio. Luego se policondensa a 282°C durante 3 horas y bajo vacío. El polímero obtenido es brillante y amarillo claro. Su punto de fusión es de 235° - 238°C. $[\eta] = 0,58$.

Ejemplo 6

Se esterifican durante 2 horas a 200°C, 100 partes de
30 tereftalato dimetilico, 90,6 partes de butadiol y 49 partes de

247551 10 FEB



etilénglicol, en presencia de 0,03 partes de acetato de zinc y 0,04 partes del compuesto glicólico de antimonio. Luego se condensan durante 3 horas a 245°C. Se obtiene un polímero prácticamente incoloro con un punto de fusión de 188° - 190°C. $[\eta] = 0,41$.

5 Ejemplo 7

Se calientan durante 90 min. a 200°C, 100 partes de dimetilester de di-(p-carboxifenil)-sulfónico y 60 partes de hexanodiol, en presencia de 0,015 partes de litargirio y 0,044 partes del compuesto glicólico de antimonio. Luego se policondensan durante 3 horas a 262°C. El polímero obtenido funde a los 249° - 252°C. $[\eta] = 0,30$.

10 Ejemplo 8

Se calientan durante 90 min. a 200°C, 100 partes de dimetilester de ácido o-carboxihidrocinnámico y 61 partes de etilénglicol, en presencia de 0,3 partes de acetato de zinc y 0,06 partes del compuesto glicólico de antimonio. Luego se policondensan, bajo reducida presión, durante 4 horas a la misma temperatura.

Se obtiene un bajo polímero en forma de una masa viscosa ligeramente amarilla. $[\eta] = 0,1$.

Los cuatro ejemplos siguientes dan un claro resumen de la actividad de los compuestos glicol-antimonio y glicol-boro como catalizadores de la policondensación de cantidades iguales de los mismos ácido dicarbónico aromático y diglicol, en presencia de un mismo catalizador de esterificación. La polimerización se llevó a cabo como en el ejemplo 2.

10 FEB

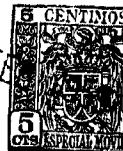
247551



	Acido di-carbónico aromático	Diglicol	Catalizador de esterificación	Catalizador de policondensación (Sbgl)=glicol-antimonio (Bgl) = Glicol-boro	Punto de fusión	Viscosidad intrínseca
5						
<u>Ejemplo 9</u>						
10	100 p. de tereftalato dimetilico	75 p. de etilén-glicol	0,015 p de acetato de zinc	0,044 p de Sbgl 0,5 p. de Bgl	92° - 95°C 105°-107°C	0,30 0,30
<u>Ejemplo 10</u>						
15	80 p. de isoftalato dimetilico	75 p. de etilén-glicol	0,015 p. de acetato de zinc	0,044 p. de Sbgl	144°-146°C	0,35
20	+ 20 p. de tereftalato dimetilico			0,15 p. de Bgl	124°-126°C	0,42
<u>Ejemplo 11</u>						
25	100 p. de dimetilester de di-(p-carboxifenil)-sulfonato	37 p. de etilén-glicol + 39 p. de dietilén-glicol	0,015 p. de PbO	0,05 p. de Sbgl 0,6 p. de Bgl	250°-260°C 238°-240°C	0,63 0,46
<u>Ejemplo 12</u>						
30	90 p. de tereftalato dimetilico	75 p. de etilén-glicol	0,02 p. de acetato de zinc	0,05 p. de Sbgl	220°-224°C	0,75
35	+ 10 p. de dimetilester de di-(p-carboxifenil)-sulfonato			1,0 p. de Bgl	214°-216°C	0,46
<u>Ejemplo 13</u>						

En un recipiente cilíndrico de acero inoxidable, de 10 cm de diámetro, que pueda calentarse eléctricamente y provisto de agitador, se mezclan 1000 partes de tereftalato dimetilico y 750 partes de etilén-glicol, con 0,15 partes de acetato de zinc y 0,45 partes del

10 FEB



247551

compuesto glicol-antimonio. Al cabo de 2½ horas aprox. termina la separación de metanol, después de la cual se asciende progresivamente la temperatura disminuyéndose la presión.

5 La policondensación empieza a los 275°C aprox. (bajo presión de Hg de 1 a 2 mm), y dura unas 2½ horas. El polímero fundido mediante presión de nitrógeno, se hace pasar a través de los orificios de una tobera, los hilos obtenidos se refrigeran con agua y se cortan en trocitos de 3 a 5 mm de longitud.

10 El polímero obtenido es completamente incoloro, su viscosidad intrínseca es de $[\eta] = 0,8$. Posee propiedades formadoras de fibras, las cuales pueden estirarse en frío. Mediante una prensa el polímero puede convertirse fácilmente en excelentes películas y .hojas.

N O T A

15 Se reivindica como objeto de esta patente:

1.- Mejoras en la preparación de poliesteres y copoliesteres aromáticos, especialmente a partir de esteres de alquil-dihidróxido de ácidos dicarbónicos aromáticos, caracterizadas en que se usa como catalizador de la policondensación un compuesto de metal y glicol, obteniéndose dicho compuesto por calentamiento de un óxido metálico con glicol.

20 2.- Mejoras en la preparación de poliesteres y copoliesteres aromáticos según la reivindicación 1, caracterizadas en que el catalizador de la policondensación es un compuesto de glicol-antimonio.

25 3.- Mejoras en la preparación de poliesteres y copoliesteres aromáticos según la reivindicación 1, caracterizadas en que el catalizador de la policondensación es un compuesto de glicol-berro.

30 4.- Mejoras en la preparación de poliesteres y copoliesteres aromáticos según las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizadas

247551

170 FEB



en que los compuestos de glicol-antimonio y glicol-boro se utilizan una vez recristalizados.

5.- Mejoras en la preparación de poliesteres y copoliesteres aromáticos según las reivindicaciones 1, 2, 3 y 4 caracterizadas por policondensar el tereftalato de hidroxietilo.

6.- Mejoras en la preparación de poliesteres y copoliesteres aromáticos.

Esta memoria consta de diez páginas escritas por una sola cara.

Barcelona, 10 FEB 1959

F. A.

JOSÉ M. BOLIBAR
S. P.