

285676

P.- 24.033.-

Pos VGF 1122 Sp

2 MAR 1953



285676

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de VEREINIGTE GLANZSTOFF-FABRIKEN A.G., entidad alemana, establecida en Glanzstoff-Haus, Wuppertal-Elberfeld, Alemania, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE COPOLIESTERES".

Se conoce ya el hecho de añadir a los ésteres diglicólicos de ácidos aromáticos dicarboxílicos en su policondensación pequeñas cantidades de ácido fosfórico. Esta --
aportación se lleva a cabo para dejar inactivos los cata-
lizadores metálicos, que aceleran catalíticamente la reac-
5 ción de transesterificación de los ésteres dialcohílico -
de ácidos dicarboxílicos con glicoles en ésteres diglicó-
licos de ácido dicarboxílicos, que precede a la condensa-
ción. Para ello, la cantidad de ácido fosfórico añadido -
10 no debe exceder de la cantidad de catalizadores de trans-

285376



esterificación contenidos en la mezcla de transesterificación. A pesar de ello se ha comprobado que aún esta aportación en pequeñas dosis de ácido fosfórico retrasa considerablemente la velocidad de condensación de los ésteres diglicólicos de ácidos dicarboxílicos; hasta el punto de que la presencia de un 0,05% en peso de ácido fosfórico en la mezcla de reacción puede triplicar el tiempo de condensación. Este efecto retardador de la velocidad de condensación producido por el ácido fosfórico, se presenta todavía más intensamente en el caso de aportaciones mayores e imposibilita prácticamente que puedan condensarse, en escala industrial, copoliésteres de alto peso molecular con un contenido de ácido fosfórico hasta un 1,0% en peso.

Como consecuencia, durante la policondensación toman además tanta importancia las reacciones secundarias que producen reticulaciones, que resultan productos de reacción que a pesar de su elevada viscosidad en estado fundido tienen corta longitud de cadena y son muy frágiles en estado sólido. De ninguna manera son adecuados para su transformación en hilos u hojas. Prescindiendo ya de las grandes dificultades que surgen al querer deformar esta clase de materiales, les falta a los productos de tales deformaciones la alta resistencia a la tracción característica en los poliésteres a base de ésteres diglicólicos de ácidos aromáticos dicarboxílicos.

Pero sorprendentemente resulta que cantidades elevadas de ácido fosfórico, aproximadamente a partir de un 2% en peso ya no retardan la velocidad de reacción en el caso de la policondensación de ésteres diglicólicos de ácidos aromáticos dicarboxílicos, sino que la incrementan notable-

285376



mente, hasta el punto de ya no hacer falta catalizadores de condensación. Una aportación de un 5% de ácido fosfórico a la mezcla de reacción tuvo por consecuencia que -- la policondensación se desarrolló aproximadamente en la --
 mitad de tiempo que se necesita para una policondensación de ésteres diglicólicos de ácidos dicarboxílicos en ausencia de ácido fosfórico y presencia de los catalizadores --
 metálicos usuales tal como el trióxido de antimonio. Se --
 forman en este caso productos de condensación mezclados --
 de ésteres diglicólicos de ácidos dicarboxílicos y ácido fosfórico, que contienen condensado en el ácido fosfórico. La tabla 1 refleja los tiempos de condensación en función de la cantidad de ácido fosfórico añadido, en el caso de la producción de poliésteres a base de dietilenglicolterefalato. En todos los casos se formaron productos de polimerización con una viscosidad en estado fundido de aproximadamente 5.000 poises.

Tabla 1

20	<u>Cantidad añadida de ácido fosfórico % en peso</u>	<u>Tiempo de policondensación</u>
	0 %	2 horas 0 minutos
	0,05%	5 " 55 "
	0,3 %	6 " 15 "
25	0,5 %	6 " 30 "
	1 %	3 " 0 "
	2 %	1 " 50 "
	3 %	1 " 30 "
	5 %	0 " 50 "
30	10 %	0 " 30 "
	15 %	0 " 28 "

285676



En la condensación de ésteres aromáticos diglicólicos con 1 a 15% en peso de ácido fosfórico se forman productos mixtos de policondensación que son muy quebradizos pero no amarillean y sólo pueden ser deformados con dificultad. Los productos de deformación no tienen la resistencia a la tracción característica de los poliésteres.

Se ha descubierto ahora que con ayuda de estos copoliésteres que contienen al menos un 2% en peso de ácido fosfórico se pueden obtener copoliésteres con propiedades notables a base de ésteres diglicólicos de ácidos aromáticos dicarboxílicos y hasta un 1% en peso de ácido fosfórico, si primeramente se produce un copolicondensado de ésteres glicólicos de ácidos aromáticos dicarboxílicos y al menos un 2% en peso de ácido fosfórico, luego se añade este producto de copolicondensación a ésteres diglicólicos de ácidos aromáticos dicarboxílicos, antes de su policondensación, o al comienzo de ésta, o aún durante el primer tercio de ésta, en cantidades tales que el producto de copolicondensación resultante no contenga más de un 1% en peso de ácido fosfórico y se continúa después con la reacción de policondensación en la manera usual hasta lograr el peso molecular deseado. Sorprendentemente ha resultado que los copoliésteres que de acuerdo con el procedimiento del invento han de ser añadidos, no retardan la reacción de condensación de los ésteres diglicólicos de ácidos aromáticos dicarboxílicos, al contrario de lo que ocurre con el ácido fosfórico. Puesto que los poliésteres modificados con hasta un 1% en peso de ácido fosfórico pueden ser obtenidos de este modo en un tiempo de reacción normal, las reacciones secundarias descritas al principio sólo se

285376



presentan en magnitud de poca importancia. Los copoliésteres obtenidos ni amarillean ni son quebradizos, y pueden ser deformados fácilmente según los procedimientos usuales. Por el procedimiento de hilado en fusión se pueden producir de ellos hilos, que posean una alta resistencia a la tracción y la misma resistencia al ataque por agentes químicos que los poliésteres no modificados.

Como material de partida para los copoliésteres de ésteres diglicólicos de ácidos aromáticos dicarboxílicos y al menos un 2% en peso de ácido fosfórico que hay que formar primero, son por ejemplo adecuados el éster diglicólico de ácido tereftálico, el éster diglicólico de ácido 2,6-naftalindicarboxílico, el éster diglicólico de ácido 4,4'-difenildicarboxílico, el éster diglicólico de ácido 4,4'-difenilmetandicarboxílico, o el éster diglicólico del ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico. Igualmente son adecuados los ésteres de los ácidos indicados con otros glicoles alifáticos o cicloalifáticos, por ejemplo, los ésteres con ciclohexandimetilol. Estos ésteres pueden emplearse sólo o en forma de una mezcla. Los ésteres diglicólicos se obtienen preferentemente por transesterificación a partir de los ésteres dialquílicos con los catalizadores metálicos usuales y temperaturas entre 160°C y 200°C. El ácido fosfórico se añade a la mezcla resultante de la transesterificación, antes de la reacción de policondensación o a su comienzo o aún durante ella. Se puede partir también de una mezcla de transesterificación sólida, obtenida con anterioridad, o bien de diglicoltereftalato obtenido de otra manera, que es licuado antes de añadir el ácido fosfórico. No es necesaria la aportación de otros catalizadores de con-

285676



densación. Es conveniente añadir el ácido fosfórico en forma concentrada; también puede hacerse disuelto en agua o en glicoles. El copoliéster resultante de la condensación debe contener preferentemente de 5 a 10% en peso de ácido fosfórico. La policondensación puede llevarse a cabo sin dificultades especiales de la manera usual para la producción de poliésteres no modificados, preferentemente con temperaturas de hasta 240°C. El producto de copolicondensación así obtenido es incoloro, muy frágil y puede ser pulverizado fácilmente.

Para la producción del copoliéster primario que debe contener más de un 2% en peso de ácido fosfórico, ha resultado en algunos casos ventajoso añadir antes, durante o después de la aportación de ácido fosfórico a los ésteres diglicólicos de ácidos aromáticos dicarboxílicos resultantes de la transesterificación además hidróxido alcalino. Para ello debe determinarse la cantidad del hidróxido alcalino añadido de tal manera, que a lo sumo un átomo de hidrógeno del ácido fosfórico añadido pueda ser neutralizado durante la reacción de policondensación. Es conveniente añadir los hidróxidos alcalinos en forma de una disolución 2 n en glicol o agua. La aportación de hidróxido alcalino trae consigo una elevación del punto de reblandecimiento de los productos de policondensación obtenidos según el procedimiento correspondiente al invento.

Como material de partida para la policondensación de los ésteres diglicólicos de ácidos aromáticos dicarboxílicos con los copoliésteres de ésteres diglicólicos de ácidos aromáticos dicarboxílicos y al menos un 2% en peso de ácido fosfórico, son adecuados los mismos ésteres diglicó-

285676



licos de ácidos aromáticos dicarboxílicos, arriba mencio-
nados, que pueden ser utilizados para la producción de los
poliésteres que contienen al menos un 2% en peso de ácido
fosfórico. Se puede emplear el éster diglicólico de ácido
5 dicarboxílico o la mezcla de ésteres diglicólicos de áci-
dos dicarboxílicos, que también forma parte del copoliés-
ter primario; pero también pueden utilizarse otros éste-
res diglicólicos de ácidos dicarboxílicos aisladamente o
mezclados entre sí. El producto de policondensación que
10 contiene al menos un 2% en peso de ácido fosfórico se aña-
de a la masa de reacción antes o al comienzo o durante el
primer tercio de la reacción de policondensación en tal -
cantidad, que el copoliéster que vaya a resultar tenga un
contenido en ácido fosfórico inferior al 1% en peso, pre-
15 ferentemente comprendido entre el 0,3 y el 0,8% en peso,
Se incorpora en forma pulverizada o granulada, antes o al
comienzo o durante la policondensación. En la mayoría de
los casos se disuelve completamente en breve tiempo en la
masa de reacción y puede ser mezclado íntimamente con és-
20 ta por medio de removido mecánico. La reacción de policon-
densación continúa entonces en la manera usual para la --
producción de poliésteres hasta que se obtenga el peso --
molecular deseado. La reacción de policondensación puede
ser acelerada con ayuda de los catalizadores metálicos --
25 usuales, por ejemplo, trióxido de antimonio. Para llevar
a cabo la reacción es adecuado cualquier recipiente de --
presión en el que pueda moverse la masa de reacción meca-
nicamente.

Los copoliésteres producidos de acuerdo con el in--
30 vento pueden recibir forma de hilos según el procedimiento

285376



de hilado en fusión, bajo las mismas condiciones que son adecuadas para la producción de hilos a partir de poliésteres no modificados. Los hilos así obtenidos tienen una resistencia al rozamiento y demuestran la misma estabilidad frente a agentes químicos que los hilos de poliésteres sin ácido fosfórico. Por lo tanto pueden ser teñidos con los colorantes usuales para poliésteres sin ninguna medida especial de precaución. En especial se caracterizan los hilos así producidos por el hecho de que pueden ser teñidos profundamente con colorantes básicos sin emplear vehículo. Pero sorprendentemente también se pueden teñir muy profundamente con colorantes en dispersión, -- igualmente sin empleo de vehículos. El teñido así logrado es más profundo que el que tengan hilos de poliésteres no modificados en los que se hayan usado vehículos. Las fibras obtenidas de los copoliésteres según el invento pueden ser transformadas en hilos y textiles que posean muy buenas propiedades para el uso en vestimenta. La tendencia al "pilling" de estos tejidos es muy reducida.

En los siguientes ejemplos se pretende aclarar el procedimiento de acuerdo con el invento.

Ejemplo 1º

a) En un plazo de 2 horas se transesterificaron en un autoclave de removido mecánico con temperaturas comprendidas entre 160º y 200º C 50 kg de dimetiltereftalato con 45 kg de etilenglicol en presencia de un 0,015% en peso de acetato de zinc formando dietilenglicoltereftalato, separándose durante la reacción por destilación el metanol liberado. Después de una posterior destila-

285676



1963

ción de aproximadamente 16 litros de glicol resultó un -
producto de transesterificación con una viscosidad en so-
lución de 1,15 (medida en disolución al 1% en m-cresol a
20°C). A continuación se añadieron a la mezcla de reac-
- 5 - ción 4,9 kg de ácido fosfórico, disueltos en 2 kg de eti-
lenglicol y se aplicó vacío. En el plazo de 30 minutos -
bajo la presión en el recipiente de reacción hasta 1 mm.
de columna de Hg. Mientras tanto se incrementó la tempe-
ratura, alcanzando ésta hacia el final del tiempo de con-
10 densación necesario de 30 minutos 240°C. El poliéster --
terminado con un contenido de 10% de ácido fosfórico se
extrujó tomando forma de cinta, fue consolidado en agua
y partido en trozos. Resultó completamente incoloro y con
una gama de fusión comprendido entre 200°C y 210°C. Un --
15 análisis indicónun 9,9% de ácido fosfórico en el políme-
ro.

b) En un plazo de 2 horas se transesterificaron en un auto-
clave de removido con temperaturas comprendidas entre --
160°C y 200°C, 94 kg de dimetiltereftalato con 89 kg de -
20 etilenglicol en presencia de un 0,15% en peso de acetato
de zinc y un 0,02% en peso de trióxido de antimonio for-
mando dietilenglicoltereftalato, separándose por destila-
ción durante la reacción el metanol liberado. A continua-
ción se separaron aún de la masa de reacción aproximada-
25 mente 33 l de etilenglicol por medio de destilación. A -
la mezcla de transesterificación se añadieron entonces,
bajo removido mecánico, en forma de granulado 4,9 kg del
copoliéster de dietilenglicoltereftalato y ácido fosfóri-
co, con un contenido de 10% en peso de ácido fosfórico,
30 descrito bajo a). En un plazo de 10 minutos se disolvió

285676



la sustancia añadida en la masa de reacción. Se aplicó vacío y se alcanzó en un plazo de 45 minutos una presión de 0,2 a 0,5 mm. de columna de Hg. La condensación se completó después de 1,5 horas, durante las cuales la temperatura había sido incrementada hasta 275°C. El copoliéster resultante, con un contenido de un 0,5% en peso de ácido fosfórico, tenía una viscosidad en solución de 1,43 y un punto de reblandecimiento de 246°C.

Analíticamente se determinó una concentración de 0,47% de PO_4H_3 en el producto de condensación.

Ejemplo 2º

a) En la misma manera que se describió en el ejemplo primero bajo a) se produjo una mezcla de transesterificación de 50 kg de dimetiltereftalato y 45 kg de etilenglicol. Antes de comenzar la condensación se añadieron 0,34 kg de NaOH en forma de una solución acuosa 2 n. Después de un mezclado intensivo de la masa de reacción se aplicó vacío y se llegó en el plazo de 15 minutos a una depresión de 500 mm. de columna de mercurio. Entonces se añadieron 2,5 kg de ácido fosfórico disueltos en 2 kg de etilenglicol y se hizo el vacío del recipiente de reacción durante 30 minutos hasta llegar a una presión de 0,3 a 0,5 mm. de columna de Hg. La temperatura se elevó lentamente hasta 240°C, sosteniéndola luego hasta finalizar la condensación (aproximadamente 45 minutos). El producto de condensación con un 5% de PO_4H_3 fué exprimido, consolidado y molido. Este producto tenía un punto de reblandecimiento de 220°C a 225°C. Del análisis resultó un 4,9% de ácido fosfórico en el polímero.

b) De igual modo que el descrito en b) del ejemplo primero,

285076



se elaboró un copoliéster de dietilenglicol y ácido fosfórico empleando 90 kg de dimetiltereftalato y 89 kg de etilenglicol y añadiendo 10 kg del poliéster con un 5% de ácido fosfórico descrito en el apartado a). Este copoliéster tenía una proporción de ácido fosfórico incluido en la condensación de un 0,5% en peso. Su punto de reblandecimiento era de 250°C. En el producto de policondensación se obtuvo por análisis un contenido de 0,45% de ácido fosfórico. Tenía una viscosidad en solución de 1,41 y no ofreció dificultades para hilarlo, -- desde estado de fusión, en fibras con un título individual de 3 den. Las fibras tenían una resistencia a la tracción de 33 Rkm con un alargamiento de rotura de 45%.

c) De modo análogo que el descrito bajo b) se preparó un producto de policondensación de una viscosidad en solución de 1,62, se granuló y fué hilado, desde estado de fusión, en fibras con un título individual de 3 den. Las fibras obtenidas tenían, con viscosidad de solución de 1,75, una resistencia a la tracción de 41 Rkm con un alargamiento de rotura de 43%.

Ejemplo 32

a) En un autoclave de removido se transesterificaron 100 g de éster dimetílico de ácido p,p'-difenildicarboxílico con 92 g de glicol en presencia de un 0,025% de acetato de cinc a una temperatura de 160°C a 210°C, desdoblándose 23,5 g de metanol (= 30 ml.). Después de haber sido sacado el metanol se separaron 50 g de glicol y se aumentó la temperatura a 220°C a 225°C. Entonces se añadieron 10 g de ácido fosfórico cristalizado, disueltos en 5 ml.

285676

2M



de glicol. Después de que el ácido fosfórico había sido mezclado por removido, se hizo el vacío hasta llegar a 0,5 mm. de columna de Hg. dentro de 20 minutos y se incrementó la temperatura lentamente hasta 240°C, que se sostuvieron hasta el final de la reacción.

El producto de condensación tenía un punto de reblandecimiento de 228° a 230°C. La determinación del contenido de ácido fosfórico dió un 9,6% de H_3PO_4 .

- 10 b) A una temperatura de 160° a 200°C se transesterificaron 150 g de dimetiltereftalato con 150 g de glicol en presencia de un 0,015% de acetato de zinc y un 0,02% de trióxido de antimonio, separándose 49 g de metanol. A continuación se destiló glicol con aumento de la temperatura hasta 220°C, hasta un total de 63 g. Se añadieron 15 7,8 g del producto obtenido según el ejemplo 3a), en estado molido. En un plazo de 30 minutos se hizo el vacío hasta una presión de 0,5 mm. de columna de mercurio y continuando la separación de glicol y el crecimiento de temperatura hasta 280°C se condensó durante hora y me-- 20 dia hasta una viscosidad de solución de 1,60. El producto de condensación contenía 0,48% de PO_4H_3 y tenía un punto de reblandecimiento de 245°C.

Ejemplo 4a

- 25 a) A una temperatura de 175° a 200°C se transesterificaron 100 g de éster dimetílico de ácido 2,6-naftalindicarbóxico con 75 g de glicol en presencia de un 0,015% de acetato de zinc y con separación de metanol. Incrementando la temperatura hasta 230°C se destilaron a continuación 30 31 g de glicol. Se introdujeron 5 g de ácido fosfó

285676

2



rico, disueltos en 5 ml de glicol en la masa fundida, --
mezclándolos por removido. A continuación se llegó en --
el espacio de 20 minutos a un vacío de 0,5 mm. de column
na de mercurio. Conservando la temperatura a 2352C y --
continuando la separación de glicol se terminó de con--
densar en un tiempo de 40 minutos. El producto de con--
densación tenía un punto de fusión de 2082 - 2102C. La
determinación de ácido fosfórico dió un contenido de --
5,1% de H_3PO_4 .

- 10 b) A temperatura de 1602 - 2002C y en presencia de un 0,015%
de acetato de zinc y un 0,02% de trióxido de antimonio
se transesterificaron 150 g de éster dimetílico de ácido
tereftálico con 150 g de glicol, separándose 49 g de me-
tanol. Siguiendo con el incremento de temperatura hasta
15. 2252C se destilaron 63 g de glicol. Del producto según
4a), en estado molido, se disolvieron 15 g en la masa fund
dida; luego se llegó en un tiempo de 30 minutos a un va-
cío de 0,5 mm. de columna de Hg. Con ulterior incremento
de temperatura hasta 2802C y separación de glicol se con-
20 densó en un plazo de 2 horas hasta una viscosidad de so-
lución de 1,68. El producto de condensación contenía un
0,47% de PO_4H_3 .

Ejemplo 52

- 25 a) A temperatura de 1602 - 2002C y en presencia de un 0,015%
de acetato de zinc se transesterificaron 100 g de éster
dimetílico de ácido tereftálico con 20 g de ciclohexandi
metanol y 80 g de glicol, separándose 32 g de metanol. -
Después de haber sido separado por destilación todo el -
30 metanol, se destilaron 30 g de glicol elevándose la tem-

285676



peratura a 220°C. Se añadieron entonces 10 g de ácido -
fosfórico disueltos en 5 ml de glicol y se destilaron -
otros 10 g de glicol, removiendo y aumentando la tempe-
ratura hasta 235°C. Siguiendo con el removido se añadie-
ron en gotas 1,3 de NaOH en solución acuosa 2 n. Con --
posterior incremento de temperatura hasta 250°C y apli-
cando un vacío de 0,5 mm. de columna de Hg, se condensó
en un plazo de 50 minutos hasta una viscosidad de solu-
ción de 1,61.

10 El producto tenía un punto de fusión de 217° - 220°C.
Contenía un 7,5% de ácido fosfórico.

b) A temperatura de 160° - 200°C y en presencia de un 0,015%
de acetato de zinc y un 0,02% de trióxido de antimonio -
se transesterificaron 150 g de éster dimetílico de ácido
15 tereftálico con 150 g de glicol, bajo separación de meta-
nol. A continuación y con un aumento de temperatura has-
ta 225°C se separaron por destilación en total 65 g de -
glicol. Se añadieron entonces 10 g del producto de con--
densación con contenido de ácido fosfórico, obtenido se-
20 gún 5a), en estado molido. En 30 minutos se llegó a un -
vacío de 0,5 mm. de columna de Hg, y con aumento de tem-
peratura hasta 280°C se siguió separando glicol. En el -
tiempo de 1 hora 50 minutos se había condensado la masa
hasta una viscosidad de solución de 1,62. Se midió un --
25 punto de reblandecimiento de 250°C; el producto de con--
densación contenía un 0,48% de ácido fosfórico.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en la
República Federal Alemana, con fecha 10 de marzo de 1962, -
bajo el número V 22.166 IVd/39c, se acoge a los beneficios
30 del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Indus-



trial.

285676

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 1º. - Procedimiento para la fabricación de copoliésteres a base de ésteres diglicólicos de ácidos aromáticos dicarboxílicos y ácido fosfórico, caracterizado por el hecho de que primeramente se produce un copoliéster de diglicol y ácido dicarboxílico que contenga al menos un 2% en peso de ácido fosfórico, y a este poliéster se añaden antes de su reacción de policondensación o al comienzo o durante el primer tercio de ésta, ésteres de diglicol y ácidos dicarboxílicos en tal cantidad que el producto de policondensación resultante contenga hasta un 1% en peso de ácido fosfórico y se termina la condensación de la manera usual.

15 2º. - Procedimiento de acuerdo con la reivindicación primera, caracterizado por el hecho de que el copoliéster con al menos un 2% en peso de ácido fosfórico se añade en tal cantidad, que el producto de policondensación contenga entre 0,3 y 0,8% en peso de ácido fosfórico.

20 3º. - Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones primera y segunda, caracterizado por el hecho de que al copoliéster de diglicol, ácido dicarboxílico y ácido fosfórico primeramente producido, que contiene al menos un 2% en peso de ácido fosfórico, se le incorporan durante su --

285676

2 MAR



producción pequeñas cantidades de hidróxido alcalino.

49. - Un procedimiento para la fabricación de copoli-
ésteres.

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

Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas a má-
quina por una sola de sus caras.

Madrid,

2 MAR. 1963

P. A.

Alberto de Elizaburu
Por Poderes