

315337

17 MA



3 1 5 3 3 7

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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormalis Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M) - Hoechst (República Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIESTERES FORMADORES DE FIBRAS Y DE PELICULAS".

- - - - -

Memoria descriptiva

5            Constituye el objeto de la invención un procedimiento para la obtención de poliésteres o copoliésteres formadores de fibras y de películas y constituidos total o parcialmente por ácidos dicarboxílicos aromáticos y dioles. Como es sabido, para la obtención de dichos poliésteres, se transesterifican con los dioles ésteres alquílicos inferiores de los ácidos dicarboxílicos y se policondensa por calentamiento en vacío el "preconden-

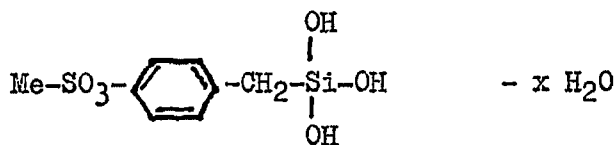
315337

17



sado" así obtenido. Ambas fases de reacción, tanto la transesterificación como también la policondensación, son aceleradas gran  
10 damente por la adición de catalizadores. Se prefieren cortos tiempos de reacción para impedir que -debido a las elevadas temperaturas de policondensación- se produzcan reacciones de interrupción y de demolición de las cadenas a consecuencia de las cuales se obtienen luego poliésteres de un grado de policonden-  
15 sación muy pequeño y de un color no satisfactorio. Para la obtención de poliésteres, se conoce ya un gran número de catalizadores que catalizan la transesterificación o la policondensación, o incluso ambas fases de reacción (véase por ejemplo la exposición recapituladora de R.E. Wilfong, Journal of Polymer Science  
20 54, 385 (1961). Sin embargo, estos catalizadores no satisfacen por regla general todos los requisitos. Un catalizador para la obtención de poliésteres tiene que ser activo y estable en las condiciones de reacción, y no catalizar reacciones secundarias, como por ejemplo reacciones de deshidratación, o la demolición  
25 térmica, o la demolición de los poliésteres bajo la acción de la luz. Además, los poliésteres tienen que mostrar el grado de blanco más elevado posible.

Ahora bien, se ha comprobado que pueden obtenerse ventajosamente poliésteres o copoliésteres lineales formadores de pelícu-  
30 las y de fibras por policondensación de ésteres bis-hidroxialquílicos de ácidos dicarboxílicos en presencia de catalizadores si, como catalizadores, se emplean compuestos de la fórmula



315337

17



donde Me = metales alcalinos o alcalinotérreos y x = un número inferior a 1,5.

Son compuestos adecuados, por ejemplo, los productos de condensación de sales de sodio o de calcio del ácido bencilsilan  
40 triol-p-sulfónico obtenidos por hidrólisis del ácido bencil-  
siliciotricloruro-p-sulfónico y sucesiva neutralización del és-  
ter de ácido sulfónico con solución alcalina o alcalinotérrica  
por el procedimiento de Meads y Kipping (Chem. Soc. 105 (1964)  
679, y 107 (1915) 459). Se prefieren las sales alcalinas. Los  
45 compuestos de silano son añadidos a los productos de transeste-  
rificación, por ejemplo a los bis-omega-hidroxi alquiltereftala-  
tos, en cantidades tales que los policondensados contienen de  
un 0,01 a un 0,1% de silicio. La adición puede verificarse en  
forma de polvo o ventajosamente en forma de solución en glicol.  
50 Entonces, la policondensación es ejecutada de manera corriente  
por calentamiento a presión reducida, y por último en vacío.

Por ésteres bis-hidroxi alquílicos de ácidos dicarboxílicos se entienden ésteres que, como componente ácido, contienen áci-  
do tereftálico, ácido isoftálico, ácido 4,4'-difenildicarboxíli-  
55 co, ácido hexahidrotereftálico, ácido adípico, ácido sebáico,  
ácidos naftalindicarboxílicos, ácido 2,5-dimetiltereftálico,  
ácido 5-sulfoisoftálico y bis-p-carboxifenoxietano y que, como  
componentes alcohólicos, contienen dioles con 2 a 10 átomos de  
carbono, por ejemplo dioles alifáticos, como etilenoglicol y  
60 butandiol, y además dioles aromáticos y dioles cicloalifáticos,  
como ciclobutandiol y 1,4-dimetilolciclohexano. Con preferencia,  
se producen poliésteres que, como componente ácido, contienen  
más del 75% de ácido tereftálico.

Cuando se emplean estos catalizadores, se obtienen en corto

315337

17 MAR 1961



65 tiempo poliésteres de elevado grado de policondensación que  
se distinguen por elevados puntos de fusión, un elevado grado  
de blanco y una excelente estabilidad al calor y a la luz. Los  
compuestos provocan, además, una considerable elevación de la  
70 viscosidad de fusión de los policondensados y una gran reduc-  
ción de la estabilidad a la flexión de los hilos fabricados  
con los policondensados. Estos dos efectos, juntos, permiten  
fabricar fibras que pueden ser elaboradas en tejidos no forma-  
dores de "perlas", es decir tejidos que no tienden a la forma-  
ción de nudillos en la superficie durante el uso.

75 Se han dado ya a conocer unos procedimientos que permiten  
reducir la estabilidad a la flexión de las fibras, que es de  
decisiva importancia para que se verifique el efecto de forma-  
ción de "perlas", empleando poliésteres de un moderado grado de  
policondensación para la fabricación de las fibras. Estos po-  
80 liésteres tienen también, sin embargo, bajas viscosidades de  
fusión, por lo cual, por regla general, no pueden hilarse sin  
inconvenientes.

Una particular ventaja del procedimiento según la invención  
es la de que no se producen dichos inconvenientes porque también  
85 los poliésteres de bajos grados de policondensación revelan  
viscosidades de fusión suficientemente elevadas. Sobre los com-  
puestos de silicio ya propuestos con este fin, y conocidos por  
las Patentes francesa 1 258 006, británica 795 782 y japonesa  
6898/63, los compuestos según la presente invención ofrecen la  
90 ventaja de una mayor actividad catalítica, de modo que es posi-  
ble, por ejemplo, transformar en poliésteres de elevados grados  
de policondensación bis-omega-hidroxiálquil-tereftalatos, obte-  
nidos por transesterificación de éster dimetílico de ácido te-

315337 17 MA



95 reftálico con etilenoglicol, empleando catalizadores que no catali-  
zan o catalizan sólo en medida mínima la policondensación, o tam-  
bién bis-omega-hidroxiálquil-tereftalatos que, fuera de los com-  
puestos de la invención, no contienen ningún otro elemento o com-  
puesto.

100 Otra ventaja de los compuestos según la invención es su ele-  
vada estabilidad térmica e indiferencia química, de modo que no -  
se producen cambios de color tales como los que pueden producirse  
durante la policondensación, por ejemplo, empleando compuestos de  
antimonio, por reducción a antimonio elemental.

105 Es además ventajoso el que los compuestos según la invención  
no son desactivados por compuestos de fósforo trivalente que han  
sido propuestos como adiciones para mejorar las propiedades de los  
poliésteres.

#### Ejemplo 1

110 Se calientan agitando en un aparato V2A, durante 2 3/4 horas,  
bajo nitrógeno, a 160 - 210° C., 12 kgs. de éster dimetílico de -  
ácido tereftálico, 9 kgs. de etilenoglicol y 8,4 g. de acetato de  
calcio, formándose con disociación de metanol un producto de tran-  
sesterificación constituido esencialmente por bis-omega-hidroxi-  
etil-tereftalato. Este precondensado así obtenido es policondensado  
115 previa adición de 3,2 kgs. de una solución de etilenoglicol que -  
contiene 48 g de bencilsilantriol-p-sulfonato-sódico y 267 g de -  
una suspensión al 18 % de dióxido de titanio en etilenoglicol y -  
2,16 g de trifenilfosfito, con disociación de etilenoglicol. Para  
ello, se aumenta primero la temperatura, en 2 horas, de 245 a 275°  
120 C., y simultáneamente se baja la presión de 760 a 1 Torr. Después  
de calentar otras 3 1/4 horas a 275° C. a 0,3 Torr., se impele el  
policondensado obtenido por una tobera de un solo agujero de un -  
diámetro de 2 cms., se enfría bruscamente con agua el alambre



315337

17 MAR 1960

125 obtenido y se corta en trozos de una longitud de 5 mm. aproximada  
mente. Los trozos obtenidos tienen un punto de fusión de 262,2°C.  
y una viscosidad relativa de 1,670, medida en una solución al 1%  
en fenol-tetracloroetano 3:2 a 25°C. Después de dejarlo secar du  
130 rante 2 horas a 180°C., se hila el material a 290°C. mediante un  
aparato de extrusión por una tobera de 24 agujeros de un diámetro  
de agujeros de 0,25 mm., con un rendimiento de 18,3 g/minuto y una  
extracción de hilado de 500 m/minuto.

Los hilos de 83 bobinas de hilado son unidos en un cable de  
un título de aproximadamente 2000. Luego se estira el cable en una  
proporción 1:4, pasando el mismo, a una velocidad de entrada de -  
135 13,5 m/min., una zona de vapor de agua de 2 m de longitud. Después  
de hacer pasar el cable sobre dos hierros de planchar de una lon-  
gitud de 2,40 m y de una temperatura de 100 y respectivamente de  
118°C., se conduce sobre un rodillo de preparación y, para su se  
cado, sobre un hierro de planchar de una longitud de 2,40 m y de  
140 una temperatura de 140°C. Luego se riza la cinta por el procedi-  
miento de peine compresor y se corta en trozos de 79,2 mm. La fi-  
bra así obtenida tiene una resistencia a la rotura de 3,5 g/den y  
un alargamiento de rotura del 63%.

Un tejido fabricado con esta fibra (regulación 22/20, ligamen  
145 to sarga 2/2 no mostró, sin tundir perla alguna después de 1½ horas,  
en el "Random-Tumble-Pilling-Tester" de la Atlas Electric Devices  
Co. (véase el ASTM-Standard on Textile Materials 1961, pág. 552,  
y Bulletin X 96 de la Du Pont Co., Wilmington/ USA), mientras que  
un tejido de comparación de tereftalato de polietileno normal mos  
150 tró muchas perlas. En sus demás propiedades de uso - como por ejem  
plo comportamiento frente a las arrugas, estabilidad de los pliegues  
planchados, estabilidad a la frotación y contracción - no pudieron

315337



comprobarse, por el contrario, diferencias.

17

Ejemplo 2

155 A una masa de fusión caliente de 160° C. de 178 g de éster bis-beta-hidroxiético de ácido tereftálico puro y seco, libre de catalizador, de un punto de fusión de 110° C., se añade uniformemente en chorro fino, agitando, una solución al 1,5% de 0,544 g de bencilsilantriol-p-sulfonato sódico en etilenoglicol. A continuación, se calienta primero bajo nitrógeno a 250° C., bajándose se la presión poco a poco hasta menos de 1 Torr. en 2 3/4 horas. Luego se aumenta a 278° C. la temperatura en 10 minutos. Después de 3 1/2 horas, se obtiene un policondensado incoloro de un punto de fusión de 261° C. y una viscosidad relativa de 1,850. La viscosidad de fusión del policondensado es esencialmente superior a la de un tereftalato de polietileno de igual viscosidad de solución, producido con fines de comparación, con un 0,07% de acetato de calcio y un 0,02% de trióxido de antimonio. La resistencia a la agitación es aproximadamente de 2 a 3 veces mayor.

170 Ejemplo 3

Se calientan agitando en 4 a 5 horas a 160 - 210° C. 122,4 g de éster dimetílico de ácido tereftálico, 13,6 g de éster dimetílico de ácido isoftálico, 108,9 g de etilenoglicol y 0,0997 g de acetato de calcio, formándose con disociación de metanol un producto de transesterificación constituido esencialmente por los ésteres bis-beta-hidroxiéticos del ácido tereftálico y del ácido isoftálico. Luego se policondensa con disociación de etilenoglicol el producto de reacción así obtenido, previa adición de una solución al 1,5% aproximadamente de 0,544 g de bencilsilantriol-p-sulfonato sódico en etilenoglicol. Primero se calienta bajo nitrógeno a 250° C., llevándose poco a poco la presión a menos de 1 Torr. en 2 3/4 horas. Luego se eleva la temperatura a 278° C. en corto tiempo. Después de 2 3/4 horas, se obtiene un policondensado incoloro de un punto de fusión de 236,4° C. y de una

315337



185 viscosidad relativa de 1,805.

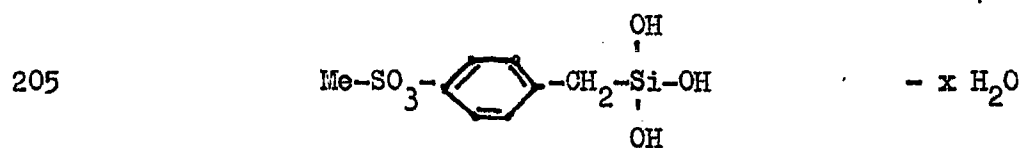
Ejemplo 4

190 De la manera descrita en el Ejemplo 3, se transesterifican y policondensan 136 g de éster dimetílico de ácido tereftálico, 4,4 g de dimetiléster de ácido isoftálico-5-sulfonato potásico con 109 g de etilenoglicol. Después de un tiempo de policondensación de 2 1/4 horas a 278° C., se obtiene un policondensado incoloro de un punto de fusión de 257,5° C. y de una viscosidad relativa de 1,532.

195 Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania el 18 de Julio de 1.964 bajo el número F 43 486 IVd/39c, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES

200 1). Procedimiento para la obtención de poliésteres o copoliésteres lineales formadores de fibras y de películas por policondensación de ésteres bis-hidroxiálqulicos de ácidos dicarboxílicos en presencia de catalizadores, caracterizado por emplearse como catalizadores compuestos de la fórmula



donde Me = metales alcalinos o alcalinotérreos y x = un número inferior a 1,5.

2). "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIESTERES FORMADORES

315337



17 MAR

210

DE FIBRAS Y DE PELICULAS".

Esta Memoria consta de nueve hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 14 de Julio de 1.965

*ban*