



PATENTE DE INVENCION

CAS E 3.

=====

329283

Memoria Descriptiva

sobre:

"Perfeccionamientos en los procesos de producción de polietilentereftalatos elevadamente polimerizados".

Solicitante: SNIA VISCOSA SOCIETA NAZIONALE INDUSTRIA APPLICAZIONI VISCOSA S.p.A., entidad italiana, residente en -
Via Cernaia, 8, MILAN, Italia.

Este invento se refiere a la producción de poliésteres y en modo especial a la producción de polietilentereftalatos elevadamente polimerizados.

5. En la producción de los poliéster-



- res, en modo especial polietilen-tereftalatos elevadamente polimerizados, los cuales son de enorme importancia comercial como materias primas para la fabricación de fibras, películas, cintas, polvos de estampación y materiales similares, una práctica corriente es la de hacer reaccionar un diácido aromático con un diol y en modo más especial el ácido tereftálico y un diol de la serie $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ en que n es un número entero comprendido entre 2 y 10.
- 5.
10. En modo más especial se emplean, como materiales de partida, en lugar del ácido tereftálico los ésteres del ácido tereftálico con alcoholes de bajo peso molecular y preferiblemente es empleado el dimetiltereftalato, mientras, entre los dioles, el más corrientemente empleado es el etilen glicol.
15. En este caso se produce un intercambio del éster con el diol, que se efectúa, en general, con presión atmosférica en presencia de un catalizador apropiado - (en general, por ejemplo, una sal orgánica de cinc, de manganeso, de magnesio), si bien pueda efectuarse en vacío o bajo presión superior a la atmosférica.
20. El producto del cambio del éster por el diol, es decir el bis-2-hidroxiálquiltereftalato se le hace policondensar hasta que se obtenga un poliéster de alto peso molecular.
25. Para efectuar esta preparación en un tiempo razonable y aceptable comercialmente, es preciso emplear un catalizador.
30. Han sido propuestos en la literatura técnica de esta rama un gran número de cataliza



dores metálicos inorgánicos y orgánicos, pero en general se ha comprobado que indistintamente todos los catalizadores tienden a dar reacciones secundarias que en su conjunto son perjudiciales.

5. Es sabido, además, en la técnica el uso de catalizadores a base de antimonio en la preparación de los poliésteres, por ejemplo como catalizadores de condensación (por ejemplo: el trióxido de antimonio Sb_2O_3), o bien el uso de compuestos que contengan antimonio para modificar la tendencia de dicho poliéster hacia el llamado "pilling". Sin embargo los compuestos empleados como catalizadores, si bien, claro está, estén empleados en cantidades catalíticas, producen una coloración indeseable del polímero, y para evitar esto se añaden inhibidores de color, en particular compuestos fosfóricos, pero tampoco así se consigue obtener un polímero tan blanco como es de desear.
- 10.
- 15.
20. Según el invento ha sido comprobado que ciertos compuestos de antimonio tienen una destacada y no previsible acción catalizadora en la reacción de policondensación para producir poliésteres lineales y de modo especial polietilentereftalatos elevadamente polimerizados, y además tienen la ventaja sorprendente de no dar coloración al polímero obtenido. La clase que comprende estos compuestos está definida por la fórmula $Sb(OR)_3$, en que el elemento antimonio está presente como radical antimonio en combinación con un radical orgánico aromático, indicado con R, que puede ser un radical fenilo o
- 25.
- 30.



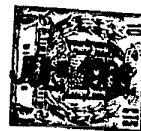
- naftilo, simples o sustituidos, en la que el átomo - de oxígeno esta unido directamente al átomo de carbono del núcleo aromático. Dichos compuestos empleados como catalizadores según el invento, se emplean en -
5. una cantidad comprendida entre 10×10^{-6} moles por mol de radical tereftálico y 500×10^{-6} moles por mol de radical tereftálico presente, y preferiblemente - en cantidades comprendidas entre 50×10^{-6} moles por mol de radical tereftálico y 200×10^{-6} moles por -
10. mol de radical tereftálico. La clase de los compuestos empleados como catalizadores según el invento - puede ser considerada en general conocida de por sí, solo bajo el aspecto químico-científico, en cuanto la casi totalidad de los mismos no ha sido preparada -
15. nunca y nunca por nadie ha sido descrita concretamente la preparación industrial, y menos todavía la aplicación como catalizadores de condensación de poliésteres. El poliéster polietilentereftalato que se obtiene empleando como catalizador de policondensación un éster del ácido antimonioso de la clase arriba indicada es exento de metal disperso y exento de coloración amarillenta; debido a su excelente color blanco, se presta perfectamente para los fines comerciales para los cuales es requerido específicamente una elevada graduación de blanco. Además dichos compuestos catalizadores aceleran enormemente la velocidad de la reacción, reduciendo la duración de la fase de vacío de 4,30 h. necesarias con el empleo de $Sb_2 O_3$, a solo 2,30 h. - 3 h., ofreciendo productos de viscosidad relativamente alta.
20. un éster del ácido antimonioso de la clase arriba indicada es exento de metal disperso y exento de coloración amarillenta; debido a su excelente color blanco, se presta perfectamente para los fines comerciales para los cuales es requerido específicamente una elevada graduación de blanco. Además dichos compuestos catalizadores aceleran enormemente la velocidad de la reacción, reduciendo la duración de la fase de vacío de 4,30 h. necesarias con el empleo de $Sb_2 O_3$, a solo 2,30 h. - 3 h., ofreciendo productos de viscosidad relativamente alta.
25. elevada graduación de blanco. Además dichos compuestos catalizadores aceleran enormemente la velocidad de la reacción, reduciendo la duración de la fase de vacío de 4,30 h. necesarias con el empleo de $Sb_2 O_3$, a solo 2,30 h. - 3 h., ofreciendo productos de viscosidad relativamente alta.
30. sidad relativamente alta.



Los ésteres del ácido antimonioso empleados como catalizadores según el invento, pueden ser preparados, por ejemplo, haciendo reaccionar hasta la ebullición un exceso de fenol, naftol, cresol, etc., con el trióxido de antimonio; se destila y se elimina del ambiente el agua de reacción a medida que se forma hasta que desaparece la fase sólida y luego se destila en vacío el exceso de fenol.

Claro está que cualquier otro método de preparación distinto de este indicado puede ser empleado utilmente para preparar esta clase de compuestos, cuyo empleo como catalizadores de la policondensación es una característica esencial del invento. La aportación de estos compuestos puede hacerse indistintamente al principio de la fase de transesterificación lo mismo que a principio de la fase de policondensación en vacío, que, también en cualquier período intermedio, en procesos discontinuos o indistintamente continuos. Además dichos compuestos pueden ser utilizados lo mismo singularmente que mezclando dos o más de ellos, siempre que la suma de las cantidades molares esté comprendida en los intervalos mínimo y máximo más arriba indicados.

La presencia de óxido de antimonio en el compuesto o en la mezcla de compuestos como eventual impureza, no influye en la coloración del policondensado acabado, si están comprendidas entre un máximo del 5% en peso en el compuesto de antimonio. Esta cantidad tan pequeña empleada del nuevo catalizador, excluyendo una aportación substancial del



óxido de antimonio a la acción catalizadora.
 mente no influye en la coloración del policondensado acabado la presencia de fenol, cresol, naftol, etc. como impureza eventual, esté comprendida dentro de un
 5. máximo del 10% en peso sobre el éster antimonioso.

Los ejemplos que siguen ilustran mejor los fines del presente invento, aún no constituyendo una limitación para la originalidad del invento.

10. EJEMPLO 1

En un autoclave de acero inoxidable se introducen, según la técnica habitual, 196 kgs. de dimetiltereftalato correspondiente a 1000 moles del radical tereftálico junto con 124 kgs de monoetilen
 15. glicol y una cantidad catiítica de un catalizador apropiado de transesterificación, (acetato de Zn, acetato de Mn, MgO etc.); además se añaden, si así se desea, agentes anti-brillo, aditivos anti-luz, aditivos que facilitan la colorabilidad, aditivos antipilling,
 20. etc.; se añaden, por último, 0,05 moles de trifenilantimonito (y por lo tanto en relación $50 \cdot 10^{-6}$ moles - por mol de radicales tereftálicos).

Después del desarrollo de metanol como subproducto de la reacción de transesterificación
 25. bajo presión atmosférica y a temperatura de unos 140-200°C., se elimina el etilen glicol producido por la reacción de policondensación a temperaturas más altas, entre 250-300°C., operando en vacío hasta alcanzar una presión residual inferior a 1 mm. Hg.

30. La reacción de policondensación en



vacio máximo se efectua en unas 4 horas.

El polímero extraído presenta las siguientes características:

	punto de fusión	259°C
5.	índice de fusión	0,50
	viscosidad intrínseca	0,62
	color	blanco candido

A título de comparación se preparan, en las idénticas condiciones, unos policondensados en que se utilizan los catalizadores conocidos indicados a continuación y que ofrecen las siguientes características:

Prueba	Cataliz. PC	P. fus.	Ind. fus.	Visc. Intr.	Color
B ₁	Sb ₂ O ₃	260°	0,52	0,61	blanco gris
B ₂	Zn ₃ (SbO ₃) ₂	258°	0,60	0,59	blanco amarillo claro
B ₃	Ca ₃ (SbO ₅) ₂	259°	0,54	0,62	blanco verde claro
B ₄	Sb-glicol	260°	0,53	0,61	blanco gris

EJEMPLO 2

Se opera en las mismas condiciones del ejemplo 1 empleando $200 \cdot 10^{-6}$ moles de tri-metanol y 1-antimonito/mol radical tereftálico.

Las características del polímero son las siguientes:

	punto de fusión	258°
20.	índice de fusión	0,45
	viscosidad intrínseca	0,69
	color	blanco-candido



EJEMPLO 3

Se opera en las mismas condiciones del ejemplo 1, empleando los siguientes ésteres en las cantidades respectivas:

5. tri-metatolyl-antimonito
- a) $10 \cdot 10^{-6}$ moles/mol de radical tereftálico
 - b) $20 \cdot 10^{-6}$ moles/mol de radical tereftálico
 - c) $50 \cdot 10^{-6}$ moles/mol de radical tereftálico
 - d) $220 \cdot 10^{-6}$ moles/mol de radical tereftálico
10. e) $500 \cdot 10^{-6}$ moles/mol de radical tereftálico
- tri-paratolyl-antimonito
- a) $10 \cdot 10^{-6}$ moles/mol de radical tereftálico
 - b) $50 \cdot 10^{-6}$ moles/mol de radical tereftálico
 - c) $200 \cdot 10^{-6}$ moles/mol de radical tereftálico
15. d) $500 \cdot 10^{-6}$ moles/mol de radical tereftálico
- tri-ortotolyl-antimonito
- a) $50 \cdot 10^{-6}$ moles/mol de radical tereftálico
 - b) $200 \cdot 10^{-6}$ moles/mol de radical tereftálico
- tri-fenil-antimonito
20. a) $50 \cdot 10^{-6}$ moles/mol de radical tereftálico
- b) $200 \cdot 10^{-6}$ moles/mol de radical tereftálico
- tri-alfa-naftil-antimonito
- a) $50 \cdot 10^{-6}$ moles/mol de radical tereftálico
 - b) $200 \cdot 10^{-6}$ moles/mol de radical tereftálico
25. Todos los policondensados producidos indican una coloración blanca, pero el grado de blancura más alto y por lo tanto más deseable según el invento se obtiene en las muestras en que ha sido empleada una cantidad molar de catalizador comprendida entre $50 \cdot 10^{-6}$ y $200 \cdot 10^{-6}$ moles/mol de radical -
- 30.



tereftálico.

EJEMPLO 4

Se opera en las mismas condiciones del Ejemplo 1, empleando las siguientes mezclas de és

5. teres antimoniosos.
- a) Tri-metatolyl-antimonito
25.10⁻⁶ moles/mol de radical tereftálico
Tri-paratolyl-antimonito
25.10⁻⁶ moles/mol de radical tereftálico
10. b) Tri-metatolyl-antimonito
5.10⁻⁶ moles/mol de radical tereftálico
Tri-paratolyl-antimonito
45.10⁻⁶ moles/mol de radical tereftálico
- c) Tri-metatolyl-antimonito
15. 45.10⁻⁶ moles/mol de radical tereftálico
Tri-ortolyl-antimonito
5.10⁻⁶ moles/mol de radical tereftálico
- d) Tri-metatolyl-antimonito
100.10⁻⁶ moles/mol de radical tereftálico
20. Tri-ortotolyl-antimonito
100.10⁻⁶ moles/mol de radical tereftálico
- e) Tri-metatolyl-antimonito
50.10⁻⁶ moles/mol de radical tereftálico
Tri-fenil-antimonito
25. 200.10⁻⁶ moles/mol de radical tereftálico
- f) Tri-metatolyl-antimonito
25.10⁻⁶ moles/mol de radical tereftálico
Tri-alfa-naftil-antimonito
30. 25.10⁻⁶ moles/mol de radical tereftálico



- g) Tri-fenil-antimonito
25.10⁻⁶ moles/mol de radical tereftálico
- Tri-alfa-antimonito
25.10⁻⁶ moles/mol de radical tereftálico

- 5. h) Tri-fenil-antimonito
25.10⁻⁶ moles/mol de radical tereftálico
- Tri-paratolyl-antimonito
25.10⁻⁶ moles/mol de radical tereftálico

10. Todos los policondensados obtenidos tienen una coloración blanca, pero el grado me jo de blanco se obtiene por las muestras en que ha sido empleada una cantidad molar de mezcla de catalizadores comprendida entre 50.10⁻⁶ y 200.10⁻⁶ moles/mol de radical tereftálico.

15. N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposi ciones anteriormente indicadas son susceptibles de -

20. modificaciones de detalle en cuanto no alteren su - principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente pre sentada en Italia con fecha 20 de julio de 1.965; ba jo el número 7172, acogiéndose por tanto a los benefi cios que conceden los Convenios Internacionales en -

25. vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de In vención por : "PERFECCIONAMIENTOS EN LOS PROCESOS DE PRODUCCION DE POLIETILENTEREFTALATOS ELEVADAMENTE PO LIMERIZADOS"; caracterizándose por lo siguiente:

30.



1ª.- Perfeccionamientos en los procesos de producción de polietilentereftalatos elevadamente polimerizados, caracterizados porque comprenden el empleo, como catalizador de policondensación, de por lo menos un compuesto de antimonio en que el elemento Sb está presente como radical antimonioso en combinación con un radical orgánico aromático, que puede ser un radical fenilo o naftilo, sencillo o substituídos, en el que el átomo de oxígeno está ligado directamente con un átomo de carbono del núcleo aromático.

2ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque dicho compuesto de antimonio se prepara fuera del ambiente en que se produce el proceso para la producción del poliéster, haciendo reaccionar con trióxido de antimonio los fenoles y naftoles simples o substituídos.

3ª.- Perfeccionamientos, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizados porque comprenden el empleo de dicho compuesto o de una combinación de dichos compuestos como catalizador de policondensación en una cantidad total comprendida entre $10 \cdot 10^{-6}$ moles/mol de radical tereftálico y $500 \cdot 10^{-6}$ moles/mol de radical tereftálico, y más particularmente entre $50 \cdot 10^{-6}$ moles/mol de radical tereftálico y $200 \cdot 10^{-6}$ moles/mol de radical tereftálico.

4ª.- Perfeccionamientos, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizados, porque comprenden el empleo de un compuesto o combinación de compuestos catalizadores, conforme -



está anteriormente definido, en que la eventual presencia de oxido de antimonio está contenido en los límites del 5% en peso respecto al compuesto anti-monioso catalizador.

5. 5ª.- Perfeccionamientos, según -
cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracteri-
zados porque comprenden el empleo de un compuesto o
combinación de compuestos catalizadores conforma es
tán indicados anteriormente, en que la eventual pre
10. sencia de impurezas, como las constituidas por el -
fenol, cresol, naftol, etc. está contenida en los -
límites del 10% en peso respecto al compuesto anti-
monioso catalizador.

15. 6ª.- Perfeccionamientos, según -
la reivindicación 1, caracterizados porque en una -
primera fase se verifica la transesterificación en-
tre un éster del ácido tereftálico y un alcohol de
bajo peso molecular, en presencia de un catalizador
de transesterificación y en una segunda fase se ve-
20. rifica la policondensación mediante el empleo de un
catalizador o de una composición catalizadora según
una o más de las reivindicaciones 7 - 11, como agen
te catalizador de policondensación.

25. 7ª.- Perfeccionamientos, según -
la reivindicación 6, caracterizados porque la apor-
tación del agente catalizador de policondensación -
se efectúa al principio de la fase de policondensa-
ción.

30. 8ª.- Perfeccionamientos, según -
la reivindicación 6, caracterizados porque la apor-

20 JUL 1956



tación del agente catalizador de policondensación - se efectúa al principio de la fase de transesterificación.

5. 9ª.- Perfeccionamientos, según - la reivindicación 7, caracterizados porque la aportación del agente catalizador de policondensación - se efectúa en un instante comprendido entre el indicio de la fase de transesterificación y el inicio - de la fase de policondensación.

10. 10ª.- Perfeccionamientos en los procesos de producción de polietilentereftalatos el vadamente polimerizados; tal y como queda sustancial mente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

SNIA VISCOSA SOCIETA NAZIONALE
INDUSTRIA APPLICAZIONI VISCOSA
S.p.A.,

L. GOMEZ ACEDO Y HOBEI
p. p. Firmado: F. Hernández

