

332281

PATENTE DE INVENCION
=====

CAS E4.



Memoria Descriptiva

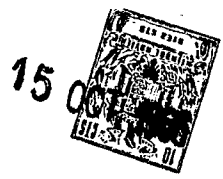
sobre:

"Procedimiento para la producción de tereftalatos
polietilénicos lineales"

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

La presente invención se relaciona con
un procedimiento de producción de polímeros cons-
tituidos por poliésteres, en particular de terefta-
latos polietilénicos, materiales conocidos en la
5. técnica por su utilización en la producción de fi-

15 001



lamentos o fibras sintéticas, adecuados para transformarse en productos industriales, por ejemplo para obtener objetos de vestuario, camisas y otros; tales materiales son también conocidos como materias primas para fabricar películas, cintas y polvos de estampado y otros materiales de gran importancia comercial.

5. En particular, tales poliésteres se preparan haciendo reaccionar en condiciones adecuadas un glicol, que contenga en general de 2 a 10 átomos de carbono, con un éster dialquílico del ácido tereftálico, o bien directamente con el propio ácido tereftálico. Más particularmente, en la preparación del tereftalato polietilénico se usa un glicol etilénico que se hace reaccionar con ácido tereftálico o preferiblemente con el tereftalato dimetilico. El producto de reacción del glicol con el ácido tereftálico o preferiblemente con el éster dialquílico del ácido tereftálico (en cuyo caso la reacción se denomina de transesterificación), es decir tereftalato bis-(hidroxialquílico), no es en general aislado sino que es policondensado o bien polimerizado directamente para formar el polímero deseado.

10. En particular, tales poliésteres se preparan haciendo reaccionar en condiciones adecuadas un glicol, que contenga en general de 2 a 10 átomos de carbono, con un éster dialquílico del ácido tereftálico, o bien directamente con el propio ácido tereftálico. Más particularmente, en la preparación del tereftalato polietilénico se usa un glicol etilénico que se hace reaccionar con ácido tereftálico o preferiblemente con el tereftalato dimetilico. El producto de reacción del glicol con el ácido tereftálico o preferiblemente con el éster dialquílico del ácido tereftálico (en cuyo caso la reacción se denomina de transesterificación), es decir tereftalato bis-(hidroxialquílico), no es en general aislado sino que es policondensado o bien polimerizado directamente para formar el polímero deseado.

15. En la técnica se requiere que el citado poliéster posea características de viscosidad, fluidez, claridad de color y otras, necesarias para la ulterior hilatura y transformación en hilos y fibras de elevadas cualidades mecánicas y textiles.

20. En particular, se considera muy importan-



-3-

- te y esencial obtener de tales polimerizaciones polímeros que sean incoloros o blancos en grado muy elevado y que tales características se mantengan durante la fase de hilatura del polímero, para
5. la producción de hilos e hilados, puesto que para la mejor y más completa utilización de estos últimos en la producción de los artículos industriales antes indicados se requiere que posean una coloración muy clara y en particular un grado de blancura muy elevado.
- 10.

- Se han propuesto en la literatura técnica en cuestión numerosos compuestos, en particular compuestos fosfóricos que tienen el efecto de estabilizar el color de las sustancias que reaccionan durante el proceso, contra la posible aparición de coloraciones nocivas, y que tienen por efecto inhibir la aparición de indeseables coloraciones más o menos amarillas y oscuras, producidas por ejemplo por compuestos metálicos constitutivos del catalizador y
15. presenten en la masa de reacción, o bien producidas por reacciones secundarias que tienen lugar durante el proceso. El citado catalizador se usa en las reacciones de polimerización que producen poliésteres, para poder efectuar esta preparación en
20. unos límites de tiempo razonables y económicamente aceptables.
- 25.

- Se ha observado sin embargo que en general no se consigue con tales sistemas conocidos la obtención en el polímero preparado como anteriormente se indica, el grado de blancura actual-
- 30.



mente más deseable en este terreno.

- Según la invención, se ha identificado un grupo de compuestos orgánicos estabilizadores que poseen en grado muy elevado el poder de conferir un elevadísimo grado de blancura al polímero obtenido por la citada policondensación, de inhibir la formación de indeseables coloraciones, en general producidas por compuestos metálicos, o bien de reacciones secundarias como se dice anteriormente, así como mantener tal blancura en las fases sucesivas a la citada polimerización; la invención permite por consiguiente obtener hilos e hilados que, además de las buenas características mecánicas y textiles ya citadas, gozan también de un elevadísimo grado de blancura.
- 5.
- 10.
- 15.

- Además de las sorprendentes ventajas relativas al grado de blancura del polímero y de los hilados obtenidos con él, se ha comprobado también que los compuestos de la invención permiten efectuar todo el proceso de polimerización (incluyendo en esta expresión también la fase de transesterificación preferiblemente realizada como se indica anteriormente), en un tiempo sensiblemente inferior al necesario para el completamiento de la polimerización, cuando se trabaja en ausencia de los compuestos de la invención.
- 20.
- 25.

- En particular, esta reducción de tiempo se observa cuando se usan catalizadores de polimerización de por sí poco eficaces y que requieren tiempos prolongados de reacción, como por ejemplo
- 30.



el borato de zinc ($Zn_3(BO_3)_2$). En este último caso, la totalidad del procedimiento de polimerización, efectuado sin la adición de los nuevos compuestos estabilizadores según la invención, se prolonga por un período de tiempo superior a los límites normalmente aceptables por la economía del procedimiento industrial y que hace difícilmente utilizable el procedimiento con el empleo de dicho catalizador. La adición de los nuevos compuestos estabilizadores permite en cambio completar el procedimiento dentro de unos límites de tiempo económicamente ventajosos.

Los compuestos proporcionados por la invención están constituidos por sales alcalinas o alcalino-térreas de ácidos sulfónicos orgánicos, de fórmula $R-SO_3H$, en la que el radical R es un alquilo o un arilo no sustituido o sustituido. Preferiblemente, el radical R es sustituido por uno ó más grupos oxidrilos o carboxilos esterificados o no esterificados. Los compuestos proporcionados por la invención pueden emplearse en porcentajes muy reducidos, comprendidos entre el 0,05 y el 0,5% molar, calculados respecto a los radicales tereftálicos presentes. Preferiblemente, se usan en porcentajes molares comprendidos entre el 0,1 y el 0,2%, calculados como se indica anteriormente. La invención ha permitido por consiguiente proporcionar también la posibilidad de usar los citados compuestos estabilizadores en cantidades sorprendentemente reducidas, cantidades que permi-

150
MAR 20 1950

ten sin embargo obtener el efecto de estabilización en grado elevadísimo e inesperado.

- Tales compuestos pueden introducirse en cualquier fase de la preparación del polímero, y por consiguiente durante la fase de transesterificación, al comienzo de la polimerización o bien durante ésta última fase, aunque la polimerización no sea llevada más allá de cierto grado y la masa en reacción no haya superado la viscosidad intrínseca de
- 5.
- 10.
- 0,25 a 0,30 (calculada disolviendo 0,5 g del producto en 100 cm³ de solución 60/40 de fenol y tetracloroetano a 20°C).

- Cuando el compuesto sulfónico estabilizador no contiene grupos funcionales que le hacen adecuado para tomar parte en la polimerización, es indiferente añadirlo a la masa de los productos en reacción en la primera fase del procedimiento de polimerización o en la segunda fase, es decir en la polimerización propiamente dicha, siempre que sea respetada
- 15.
- 20.
- la condición de viscosidad antes mencionada.

- En cambio, en los casos en que el compuesto sulfónico estabilizador contenga grupos funcionales que puedan tomar parte en la polimerización, la adición de los compuestos según la invención se efectúa preferiblemente durante la fase de transesterificación, por ejemplo al comienzo de ésta última o bien antes de que se inicie la polimerización propiamente dicha. En efecto, aunque las pruebas efectuadas hasta ahora no han permitido determinar exactamente la
- 25.
- 30.
- forma en que los citados compuestos se encuentran pre-

15 OCT 1954



-7-

5. sentes en el citado polímero, puede suponerse sin embargo que la adición del estabilizador, cuando se efectúa antes del comienzo de la polimerización propiamente dicha, permite al referido estabilizador polimerizar conjuntamente al monómero, es decir al tereftalato bis-(beta-hidroxiálquílico), dando lugar a copolímeros, polímeros injertados y otros que presentan un elevadísimo grado de blancura.

10. Sin embargo, el efecto estabilizador de los compuestos que contienen a los citados grupos funcionales es muy bueno y duradero, si los referidos compuestos se introducen en el ambiente de reacción durante la fase de polimerización propiamente dicha, siempre que la viscosidad intrínseca no haya superado el valor de 0,25 a 0,30.

15. Para ilustrar mejor el ámbito de la invención, se ofrecen seguidamente unos ejemplos de realización, que sin embargo no representan limitaciones del ámbito de la presente invención.

20. Ejemplo 1 -

25. Se carga una mezcla de 60 partes de tereftalato dimetílico, 70 partes de glicol etilénico, 0,030 parte de acetato de zinc y 0,030 parte de trióxido de antimonio en un adecuado aparato de polimerización, dotado de columna de destilación.

30. Al mismo tiempo, se añade a la mezcla de reacción 0,12 g de 3,5-dicarbometoxibencenosulfonato de potasio (igual a 0,124 mol por 100 moles de DMT cargado).

30. Luego se inicia el calentamiento en una



atmósfera de nitrógeno llevando gradualmente la temperatura de 160 a 180°C en tres horas y desde 180 hasta 220°C en una hora, hasta la destilación completa del metanol procedente de la reacción de cambio estérico.

5.

Luego se eleva gradualmente la temperatura a 275°C en 30 minutos aproximadamente, destilando el glicol etilénico en exceso; se pone el aparato bajo vacío, se reduce la presión gradualmente a 1 mm de Hg y se deja reaccionar el producto a 275°C durante 4 horas.

10.

Al final de la policondensación, el polímero en estado fundido se presenta prácticamente incoloro. En estado sólido, presenta un excelente color blanco puro.

15.

El polímero obtenido como anteriormente se indica, presenta además las siguientes características: $n_{\text{intr.}} = 0,63$ (calculada con una solución de fenol/tetracloroetano (60/40) con una concentración de 0,5 g/100 cm³, operando a 20°C); punto de fusión, 258°C; índice de fusión, 0,68 g/10 minutos (operando a 270°C con una hilera de 0,5 mm de diámetro, bajo un peso de 2160 g); número de equivalentes COOH (referido a 10⁶ g de polímero) = 56.

20.

El producto puede transformarse fácilmente con las técnicas habituales en fibras dotadas de un excelente color blanco, además de unas elevadas características mecánicas y textiles.

25.

A título de comparación, se efectúa una prueba análoga a la descrita, omitiendo solamente

30.



la agregación del aditivo sulfonado y prolongando a 5 horas la duración del tratamiento a 275°C bajo vacío forzado.

- El polímero obtenido presenta en estado
5. fundido un característico color amarillo miel, que permanece también después de la solidificación, presentando además unas características comparables a las anteriormente señaladas: $n_{\text{intr.}} = 0,65$; punto de fusión, 260°C; índice de fusión, 0,60 g/10 minutos; número de equivalentes COOH, referido a 10^6 g de polímero = 63.
- 10.

Ejemplo 2 -

- Se efectúa una prueba usando aparatos, reactivos y condiciones de operación idénticas a
15. las del ejemplo 1, con la única variante de que el aditivo 3,5-dicarbometoxibencenosulfonato de potasio (en cantidad igual al 0,124% molar respecto al DMT) se agrega en forma de solución al 5% en glicol etilénico, a 100°C, a la mezcla de reacción 30 minutos después de que el sistema ha sido puesto al vacío máximo (1 mm de Hg), es decir prácticamente con la policondensación ya iniciada, cuando el producto reactivo tiene una viscosidad intrínseca de 0,2. La
20. policondensación se continúa luego según las técnicas ya descritas.
- 25.

- El poliéster obtenido presenta un grado de blancura ligeramente inferior respecto al presentado por el polímero obtenido según el ejemplo 1, pero decididamente superior al del poliéster standard, obtenido en las mismas condiciones sin
- 30.

15 OCT 1958

agregación de ningún aditivo.

Las demás características del polímero obtenido son las siguientes: $\eta_{intr.} = 0,62$; punto de fusión, $256^{\circ}C$; índice de fusión, $0,77 \text{ g}/10 \text{ minutos}$; número de equivalentes $COOH/10^6 \text{ g}$ de polímero = 66.

5.

Ejemplo 3 -

En un recipiente de polimerización de vidrio, dotado de columna de destilación, se cargan los siguientes reactivos: 30 partes de tereftalato dimetilico, 35 partes de glicol etilénico, 0,015 parte de acetato de zinc, 0,015 parte de trióxido de antimonio y 0,0405 parte ($0,125 \text{ mol}/100 \text{ moles}$ de DMT) de p-tolueno-sulfonato de potasio.

10.

15.

Se calienta la mezcla bajo nitrógeno durante 3 horas llevando gradualmente la temperatura desde 160 hasta $220^{\circ}C$; durante este período se desprende el metanol procedente del cambio estérico.

20.

La presión del sistema se reduce luego gradualmente a 1 mm de Hg mientras se eleva la temperatura a $275^{\circ}C$. Se mantiene la masa de reacción en estas condiciones durante 4 horas.

25.

El polímero que se obtiene presenta un buen color blanco con ligeras degradaciones grises, pero sin vestigios del color amarillo característico de los poliésteres obtenidos sin aditivo en las mismas condiciones de operación.

30.

Dicho polímero posee además las siguientes características: $\eta_{intr.} = 0,66$; punto de fusión, $258^{\circ}C$; índice de fusión, $0,58 \text{ g}/10 \text{ minutos}$; número



de equivalentes COOH/10⁶ g de polímero = 48.

Ejemplo 4 -

5. Se efectúa una prueba usando aparatos, reactivos y condiciones operantes idénticos a los del ejemplo 3, con la única variante de que como aditivo se emplea el compuesto 1-hidroxipropano-3-sulfonato de sodio en cantidad igual a 1 mol por 1000 moles de DMT cargado.

10. El polímero obtenido presenta un buen grado de blancura y posee las siguientes características: $\eta_{intr.} = 0,60$; punto de fusión, 253°C; índice de fusión 0,66 g/10 minutos.

Ejemplo 5 -

15. En un adecuado reactor experimental de polimerización de una capacidad de 30 litros se cargan los siguientes reactivos: 8.000 g de tereftalato dimetílico, 6.400 g de glicol etilénico, un 0,015% en peso de acetato de zinc respecto al DMT, 0,02% en peso de Sb₂O₃ respecto al DMT y un 0,4% en peso de TiO₂ opacificador respecto al DMT, y además el aditivo sulfonado 2,5-dicarbometoxibenzenosulfonato de sodio, en cantidad igual al 0,10% molar respecto al DMT.

25. La fase de transesterificación se efectúa en 8 horas, durante las cuales se lleva la temperatura gradualmente desde 150 hasta 220°C.

30. Luego se somete la mezcla de reacción a un vacío progresivo que en 2 horas alcanza unos valores inferiores a 0,5 mm de Hg de presión residual.



La policondensación se finaliza luego manteniendo estas condiciones de vacío máximo y de temperatura (265°C) durante 3,5 horas.

5. El polímero obtenido presenta un excelente grado de blancura y las siguientes características: $\eta_{\text{intr.}} = 0,63$; punto de fusión, 255°C; índice de fusión, 0,54 g/10 minutos; número de equivalentes COOH/10⁶ g de polímero = 47.

Ejemplo 6 -

10. Se efectúa una prueba empleando aparatos, reactivos y condiciones de operación idénticos a los del ejemplo 5, con la única variante de que como aditivo contra la formación de coloraciones indeseadas, se usa el compuesto paracarbometoxibencenosulfonato de calcio en cantidad igual a 0,950 mol por 1000 moles de DMT cargado.
- 15.

- El polímero obtenido presenta un excelente grado de blancura y posee las siguientes características: $\eta_{\text{intr.}} = 0,60$; punto de fusión, 253°C; índice de fusión, 0,76 g/10 minutos; número de equivalentes COOH/10⁶ g de polímero = 44.
- 20.

Ejemplo 7 -

- Se carga una mezcla de 8000 g de tereftalato dimetílico y 6400 g de glicol etilénico en el reactor empleado en el ejemplo anterior, junto con borato de zinc (0,03% en peso respecto al DMT) en calidad de catalizador tanto de transesterificación como de policondensación, y el compuesto 3,5-dicarbometoxibencenosulfonato de potasio (0,150% molar respecto al DMT) en calidad de aditivo esta-
- 25.
- 30.



bilizador contra la formación de coloraciones indeseadas.

5. Se efectúa seguidamente el procedimiento descrito en el ejemplo 5, con la excepción de que la duración del tratamiento a 275°C bajo vacío forzado es de 4 horas.

10. El polímero que se obtiene posee un satisfactorio color blanco y presenta además las siguientes características: $\eta_{intr.} = 0,62$; punto de fusión, 258°C; índice de fusión, 0,65 g/10 minutos; número de equivalentes COOH/10⁶ g de polímero, 58.

15. Este polímero se transforma fácilmente mediante las técnicas habituales en fibras dotadas de las características mecánicas óptimas normales de los poliésteres y además de un excelente grado de blancura.

20. Luego se repite la prueba anteriormente descrita, sin adición del citado compuesto sulfonado. La totalidad del procedimiento requiere un tiempo superior a 3 horas considerado en su conjunto, es decir 2 horas para la transesterificación y 1 hora para la policondensación.

25. El polímero obtenido presenta una intensa coloración amarilla, mientras que las demás características son totalmente comparables a las de la prueba anteriormente descrita.

N O T A

30. 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 modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente
5. presentada en Italia nº 10207 de 16 de octubre de 1.965 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención
10. por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE TEREFTALATOS POLIETILENICOS LINEALES"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1ª - Procedimiento para la producción de tereftalatos polietilénicos lineales que poseen
15. coloración clara y un grado óptimo de blancura, caracterizado porque en cualquier fase de la preparación del polímero, en la que la viscosidad intrínseca de los productos reactivos no ha superado el valor de 0,25 a 0,30, se añaden al ambiente de reacción
20. compuestos inhibidores de color constituidos por sales alcalinas o alcalino-térreas de ácidos sulfónicos orgánicos, de fórmula $R-SO_3H$, en la que el radical R es un radical alquilo o un arilo no sustituido o sustituido.
25. 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el radical R del compuesto estabilizador está constituido por un alquilo o un arilo constituido a su vez por uno o más grupos oxidrilos o carboxilos esterificados o no.
30. 3ª - Procedimiento según las reivindicaciones

75

-15-

5. ciones 1ª a 2ª, caracterizado porque los compuestos estabilizadores se añaden en porcentajes molares del 0'05 al 0'5% y preferiblemente del 0,1 al 0,2% , calculados respecto a los radicales tereftálicos presentes en el ambiente de reacción.
- 4ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque como compuesto estabilizador se añade el 3,5-dicarbometoxibenzosulfonato de sodio o potasio.
10. 5ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque el compuesto estabilizador añadido es el p-toluenosulfonato de sodio o potasio.
15. 6ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque el compuesto estabilizador añadido es el 1-hidroxipropano-3-sulfonato de sodio o potasio.
20. 7ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque se añade, en la preparación del poliéster, un glicol que contiene de 2 a 10 átomos de carbono.
25. 8ª - Procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado porque se añaden como materiales iniciales el etilén glicol y el tereftalato dimetílico.
- 9ª - Procedimiento para la producción de tereftalatos polietilénicos lineales, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.



-16-

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

15 OCT 1968

Madrid,

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

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
S.p. Escudería F. 13. Madrid E. 14