



PATENTE DE INVENCION

SG. 2794.

333 501

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIESTERES  
DERIVADOS DE ESTERES TEREFTALICOS".

*Solicitante:* SOCIETE RHODIACETA, entidad francesa, residente en  
21, rue Jean-Goujon, Paris-8e, Francia.

-----

Los poliesteres lineales sintéticos a partir de glicoles y diácidos, que son susceptibles de ser estirados en fibras, son bien conocidos. Se han revelado particularmente interesantes los poliesteres obtenidos a partir de ácido tereftálico y de un glicol

5.

18 NOV 1958  
U.S. PATENT OFFICE

de fórmula  $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$  en la que n es un número entero comprendido entre 2 y 10, y en particular el tereftalato de polietileno.

5. Este se obtiene por policondensación, bajo presión reducida y a temperatura relativamente elevada, del tereftalato de bis-(beta-hidroxi-etilo). Este monómero es el que más frecuentemente se obtiene por transesterificación entre el etilen glicol y el tereftalato dimetílico.
10. Se puede obtener igualmente haciendo reaccionar directamente el ácido tereftálico sobre el etilen glicol o el óxido de etileno.
15. En todos los casos es necesario, para que las reacciones se efectuen en un tiempo relativamente corto, operar en presencia de catalizadores.
- Como catalizadores se han propuesto utilizar metales o sus derivados orgánicos o minerales, tanto para la transesterificación, como para policondensación.
20. Para catalizar la reacción de policondensación, por ejemplo, el óxido de antimonio es el más corrientemente utilizado, pero tiene, sin embargo, el inconveniente de presentarse bajo la forma de polvo que es muy poco soluble en la mezcla de reacción y
25. debe ser utilizado en cantidades relativamente elevadas.
30. La presente invención concierne a la preparación de tereftalatos de polimetileno, por policondensación de tereftalato de bis(omega-hidroxi-n-alcoholo) y sus oligómeros, en presencia, como cataliza-



dor, de trietanolamina.

5. La Solicitante ha propuesto ya, para acelerar esta reacción de policondensación, la utilización de un complejo de trietanolamina con el bismuto, pero los polímeros obtenidos son un poco coloreados.

10. Por otra parte, es conocido utilizar, como catalizador de transesterificación, aminas terciarias, tales como, la trimetilamina, N-etilmorfolina/ N-ciclohexildietilamina, pero estas aminas deben ser eliminadas por vaporización antes de la policondensación, de manera que se obtenga un polímero prácticamente incoloro.

15. Además, estas aminas deben preferentemente no contener grupos reactivos, tales como hidroxilos en particular. Ha sido, pues, un hecho inesperado que la trietanolamina, utilizada como catalizador de policondensación, da buenos resultados y conduce a polímeros incoloros, como lo muestran los ejemplos de  
20. realización de la presente invención.

25. El punto de fusión de la trietanolamina se sitúa alrededor de 20-21°C y según la presente invención, se incorpora la trietanolamina preferentemente bajo la forma líquida. Esta es perfectamente miscible en la mezcla reaccional y la cantidad necesaria para obtener un efecto catalizador suficiente es muy pequeña, del orden de 10 a 500 partes por millón en peso en relación al tereftalato dimetílico, y preferentemente de 50 a 250 partes por millón.



5. En el caso en que los tereftalatos de polimetileno se obtienen por transesterificación entre un diéster del ácido tereftálico y un glicol, el catalizador de policondensación, según la invención, se añade a los reactivos cuando la reacción de transesterificación está terminada. Generalmente, se utiliza igualmente un catalizador de intercambio clásico tal como el acetato de calcio, el acetato manganoso o el acetato de cinc. Se opera a la temperatura habitual de policondensación, preferentemente entre 270 y 290°C.
- 10.

Los ejemplos siguientes están dados a título ilustrativo y no limitativo.

15. En los ejemplos 1 a 6, resumidos en la Tabla I, la policondensación se conduce de la manera siguiente:

20. Primero se efectúa, en un matraz de vidrio de 10 litros, la transesterificación entre 3.298 g (17 moles) de tereftalato dimetílico y 2.635 g (42,5 moles) de etilenglicol, en presencia de un catalizador de transesterificación. Después de la destilación del metanol y del exceso de etilen glicol, se transfiere la masa reaccional a un autoclave de acero inoxidable de 7,5 l provisto de un sistema de agitación. Se añade entonces a los reactivos, que se encuentran a la temperatura de 230°C aproximadamente, el catalizador de policondensación líquido o una suspensión glicólica en el caso del óxido de antimonio y 0,5% en peso en relación al polímero de óxido de titanio en suspensión en etilen glicol. Se calienta a continuación
- 25.
30. bajo agitación, la masa reaccional a 250°C a la presión

18 NOV

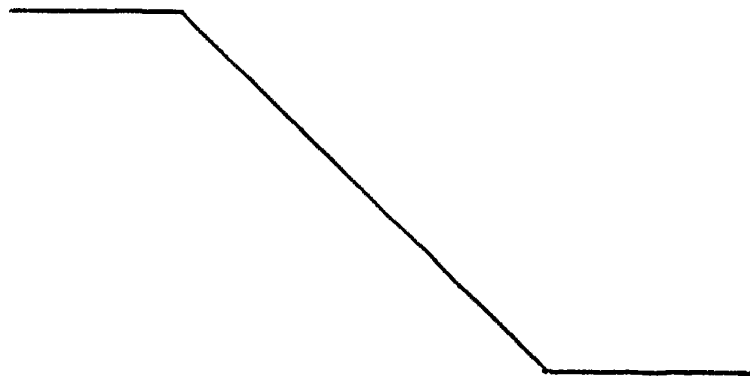


5. atmosférica siempre destilando el etilen glicol. Se continúa a continuación calentando de 250°C a la temperatura T elegida para la policondensación, mientras que se reduce progresivamente en el autoclave la presión alrededor de 2,5 milímetros de mercurio.

10. Por fin, en una última fase denominada en la Tabla I fase de policondensación, se continúa reduciendo la presión hasta 0,2 mm de mercurio mientras que se mantiene la masa reaccional a la temperatura T. Como se puede comprobar después en la Tabla I, la duración de esta última varía con la naturaleza y la cantidad de los catalizadores. En particular, la comparación de los ejemplos 1, 3 y 2, 4 muestra el interés por la trietanolamina en relación al óxido de antimonio: cantidad utilizada mucho más pequeña,

15. fase de policondensación más rápida. En los dos casos, el número de grupos terminales COOH y el punto de reblandecimiento son próximos, pues, la trietanolamina no provoca la degradación del polímero y su actividad

20. es muy rápida e importante.





1968

T A B L A I

Ejem- plo Nº.	Catalizador de intercambio		Catalizador de policondensación		Fase de poli- condensación		Características del polímero		
	Natura- leza	Concen- tración (1)	Natura- leza	Concen- tración (1)	Tº C	Dura- ción	V.I. (2)	G.T. COOH (3)	P.R. º C (4)
1	Acetato manganoso	108	Trieta- nolamina	50	285	1 h 20	0.66	32	261
2	Acetato manganoso	108	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	340	"	1 h 40	"	30	"
3	Acetato cálcico	180	Trieta- nolamina	10	"	1 h 30	"	25	262
4	Acetato cálcico	180	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	340	"	1 h 45	"	28	"
5	Acetato de cinc	54	Trieta- nolamina	10	275	1 h 33	"	33	261,5
6	Acetato de cinc	54	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	170	"	1 h 22	"	33	"

(1) Partes por millón en peso de metal (Mn, Sb, Ca, Zn) o de trietanolamina en relación al tereftalato de dimetilo.

(2) V.I. = viscosidad intrínseca determinada a 25°C sobre una solución al 1% en peso por volumen de polímero en o-cloro-fenol.

(3) G.T. COOH = número de grupos terminales COOH por tonelada de polímero.

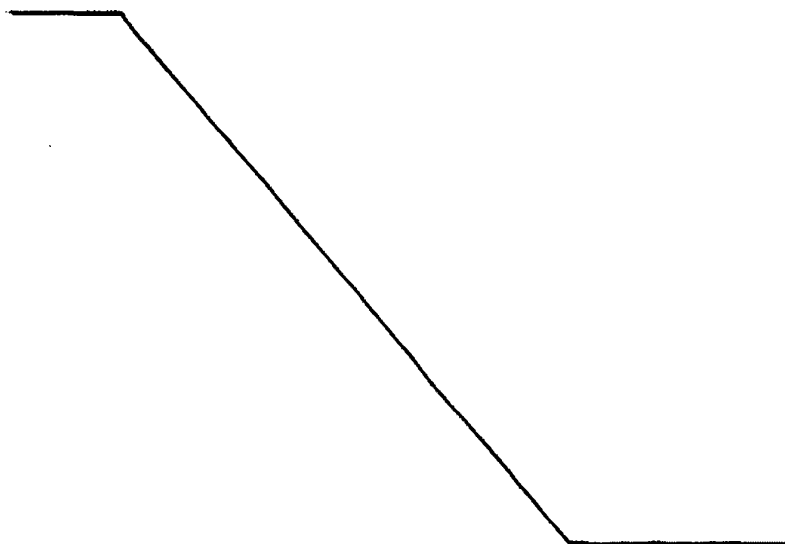
(4) P.R. = punto de reblandecimiento medido por penetrometría (el principio de determinación se encuentra expuesto por O.B. EDGAR & E. ELLERY J. CHEM. SOC. 2633 - 2638 (1952)).



5. En los ejemplos 7 a 10, resumidos en la Tabla II, la policondensación ha sido efectuada siguiendo el mismo método operatorio que en los ejemplos 1 a 6, pero en un autoclave de 50 l, en presencia de 0,5% en peso en relación al polímero de óxido de titanio en suspensión glicólica y de ácido fosforoso, a 285°C.

10. Se comprueba después en la Tabla II que la duración de la policondensación y las características del polímero varían poco en función de la cantidad de trietanolamina introducida. Por otra parte, la presencia del ácido fosforoso no tiene efecto sensible sobre estas características (viscosidad intrínseca, grupos terminales COOH, punto de reblandecimiento) del polímero, ya sea porque la duración de la policondensación es ligeramente superior.

15.

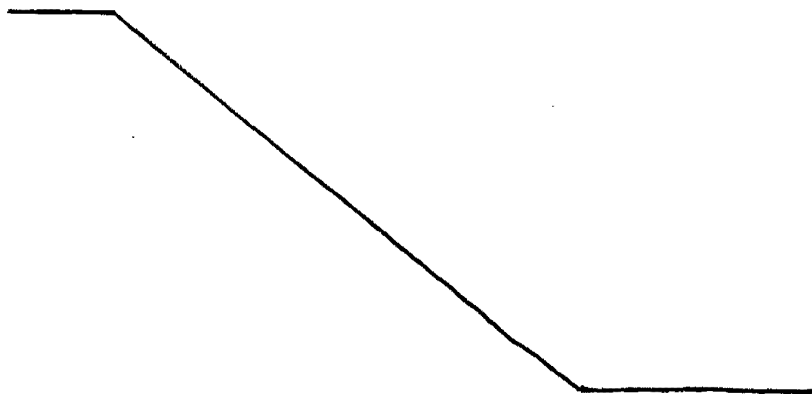




T A B L A II

Ejemplo Nº	Catalizador de intercambio		Catalizador de policondensación		H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> (5)	Duración de policondensación (5)	Características del polímero		
	Naturaleza	Concentración (1)	Naturaleza	Concentración (1)			V.I. (2)	G.T. COOH (3)	P.R. ° C (4)
7	Acetato cálcico	180	Trietanolamina	50	0,024	2 h. 30	0.68	26	259,5
8	"	"	"	100	"	2 h. 25	"	25	260
9	"	"	"	250	"	2 h. 07	"	22	262,5
10	"	"	"	500	"	2 h. 20	"	23	261

(1), (2), (3), (4) tienen los mismos significados que en la Tabla I.  
 (5) porcentaje en peso en relación al tereftalato dimetílico.

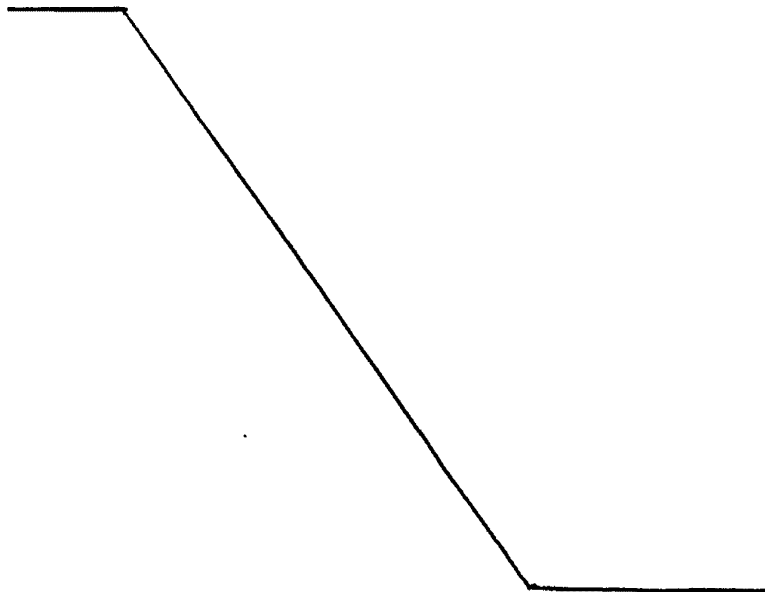




1968

5. Los polímeros obtenidos, según el procedimiento de la presente invención, son muy blancos y poseen en particular una estabilidad térmica muy grande, tan buena como la de los polímeros obtenidos con el óxido de antimonio.

10. Ensayos comparativos de tratamiento térmico a 185°C al aire durante 10 horas han sido efectuados sobre polímeros obtenidos con el óxido de antimonio y polímeros obtenidos según el procedimiento de la invención ilustrada por los ejemplos 7 a 10 en la tabla II, y los resultados obtenidos están resumidos en la tabla III.





T A B L A III

Catalizador de intercambio		Catalizador de policondensación		Antes del tratamiento térmico		Después del tratamiento térmico		Variaciones de las características del polímero	
Naturalidad	Concentración (1)	Naturalidad	Concentración (1)	V.I. (2)	G.T. COOH (3)	Δ V.I. (2)	Δ G.T. COOH (3)	Δ V.I.	Δ G.T. COOH
Acetato de calcio	180	Trietanolamina	50	0.68	26	0.68	29	0	3
"	"	"	100	"	25	0.67	"	0,01	4
"	"	"	250	"	22	0.65	28	0,03	6
"	"	"	500	"	23	0.68	24	0	1
"	"	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	340	0.67	25	0.65	29	0,02	4

(1), (2) y (3) tienen los mismos significados que en las Tablas I y II.

5.

Igualmente se han efectuado sobre el polímero adiciones de nitrógeno con una precisión del 10%, que han probado que toda la trietanolamina introducida se encuentra en el polímero. A pesar de esto, los polímeros son incoloros, como ya se ha mencionado antes. La Tabla IV siguiente, resume estos resultados.



T A B L A IV

Trietanolamina introducida	Trietanolamina encontrada por análisis
concentración (1)	concentración (1)
100	110
250	230
500	480

(1) tiene el mismo significado que en las tablas I, II y III.

Finalmente ensayos en hilatura y estirado han mostrado que a partir de los polímeros obtenidos, según el procedimiento de la presente invención, se obtienen hilos de características normales.

5.

Así, por ejemplo, para un hilo de título 45 deniers 22 hebras, hilado a 285°C, a una velocidad de 900 m/mn y estirado en una relación de 3,6, la resistencia en g/denier es de 4,60 para un alargamiento del 24%.



N O T A

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia, con fecha 18 de Noviembre de 1.965,
10. n° PV. 38.923, acogiendo 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 por 20 años en España, sobre: "Procedimiento para la
15. preparación de poliésteres derivados de ésteres tereftálicos", caracterizándose por lo siguiente:

20. 1ª.- Procedimiento para la preparación de poliésteres derivados de ésteres tereftálicos, del tipo de los tereftalatos de polimetileno, caracterizado porque se polimerizan tereftalatos de bis-(omega-hidroxiálcoholo) o sus oligómeros, en presencia de trietanolamina como catalizador.

25. 2ª.- "Procedimiento para la preparación de poliésteres derivados de ésteres tereftálicos", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.



- 13 -

Esta memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

18 NOV. 1966

Madrid,

SOCIETE RHOCLACETA

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI  
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz