

338761

15



P A T E N T E D E I N T R O D U C C I Ó N

a favor de

LA SEDA DE BARCELONA, S. A. - de nacionalidad española - domiciliada en Avda. Jose Antonio Primo de Rivera, nº 654, BARCELONA,

por :

"Procedimiento mejorado para la fabricación de poliésteres ó copoliésteres de alto peso molecular".

-----:00:-----

M e m o r i a d e s c r i p t i v a

La presente patente se refiere a un procedimiento mejorado para la fabricación de poliésteres ó copoliésteres de alto peso molecular, particularmente de poli(tereftalato de etileno) de alto peso molecular, especialmente apropiados para ser modelados en forma de fila-



mentos, fibras, películas u otros artículos.

5 Con objeto de obtener por un lado el grado de polimerización promedio necesario y por el otro la aceleración de las reacciones químicas necesarias para la formación del polímero, en la fabricación de poliésteres y/o copoliésteres para dichas finalidades, es precisa una adición de catalizadores, generalmente óxidos metálicos, sales inorgánicas ó sus mezclas. Sin embargo, por lo común, la adición del catalizador perjudica la estabilidad térmica y/ó el grado de blanco ó blancura del poliéster ó copoliéster preparado. Ello es particularmente desventajoso si, antes de ó durante su modelado, el policondensado de alto peso molecular se ha de mantener fundido por un tiempo prolongado, ó se requiere que los productos modelados finales posean una gran blancura. Los poliésteres ó copoliésteres preparados de esta manera también son, en estado fundido, muy sensibles a la acción oxidante del aire.

15 Ya es conocido el mejorar la estabilidad térmica y/ó el grado de blanco de los poliésteres ó copoliésteres añadiendo, al prepararlos, pequeñas cantidades de compuestos de fósforo, tales como ácido fosfórico, ácido fosforoso ó sus sales, fosfitos de trialkilo ó fosfatos de trialkilo, ó bien fosfitos de triarilo ó fosfatos de triarilo, los correspondientes compuestos del ácido tiofosfórico ó bien fosfato de tri(hidroxi-etilo) ó fosfato de tri(hidroxi-propilo). También es conocida la mejora de la estabilidad térmica de estos policondensados mediante adición de antioxidantes, tales como galatos de alkilo, N-N'-dinaftil-*o*-*p*-fenilenediamina, fenilo- β -naftiloamina ó compuestos de fosfina.

25 Estos ácidos fosfóricos ó sus compuestos hidroxialkílicos, favorecen la formación indeseable de éter glicólico, la cual, a su vez, produce una disminución de la estabilidad a la luz y disminuye el punto de fusión de los productos finales.

30 Finalmente, la acidez de estos aditivos produce una corrosión excesiva del material de los recipientes y, además, a consecuencia de



las partículas de metal desprendidas, especialmente de hierro, se anula el mejoramiento deseado de la blancura.

Por otra parte, la producción de dichos compuestos hidroxialkílicos presenta grandes dificultades, por lo que su aplicación no resulta económica.

5 Si en el proceso de fabricación se aplican compuestos de tipo salino de los ácidos fosfórico ó fosforoso, ó bien antioxidantes, no puede obtenerse aún, en presencia de los agentes catalizadores necesarios, una mejora satisfactoria de la estabilidad térmica y/ó del grado de blanco. Por lo demás, los fosfitos ó fosfatos trialkílicos de bajo punto de ebullición son poco activos, ya que se desprenden en gran parte por destilación antes de entrar en reacción, contaminándose además, a consecuencia de los productos de descomposición de los fosfitos y fosfatos de trialkilo ó fosfitos y fosfatos de triarilo, el alcohol poli-
10 valente usado como producto de partida en el proceso de fabricación, parcialmente separado otra vez en el curso de formación del poliéster.

Para poder volver a usar dicho alcohol, es preciso por tanto, una cuidadosa purificación adicional, p. e., al añadir los compuestos fosfito ó fosfato de trifenilo que son los que más a menudo se recomiendan para mejorar el grado de blanco y la estabilidad térmica, el etilenglicol producido queda impurificado con fenol, y la depuración del etilenglicol para poder volverlo a usar, ya sea mediante destilación u otro
15 proceso de separación, resulta costosa y, por ello, antieconómica.

Añadiendo los compuestos de fósforo mencionados se produce, además, un alargamiento del tiempo de reacción de hasta un 50 %.

Condiciones parecidas se originan al añadir los compuestos correspondientes de ácido tiofosfórico que, además, son más venenosos y de un olor desagradable.

El objeto del procedimiento de la presente patente es suprimir los inconvenientes que se producen al añadir los medios hasta ahora co-
20



338761

nocidos para mejorar la estabilidad térmica y/o el grado de blanco de los poliésteres ó copoliésteres, así como también la estabilidad a la acción oxidante y su afinidad al tinte.

5 Según el procedimiento de esta patente, esto se logra añadiendo a la mezcla de reacción, antes ó durante el proceso de policondensación, mezclas de ésteres del ácido fosfórico ó fosforoso de alcoholes polivalentes tal como fácilmente se obtienen por reacción del ácido fosfórico y/o ácido fosforoso con los alcoholes polivalentes correspondientes, ó bien de sus derivados ó sales. Aunque el grado de polimerización
10 de estos compuestos de fósforo juega un papel de menor importancia, para disminuir la formación de éter glicólico así como para evitar la corrosión del recipiente, es conveniente usar ésteres del ácido fosfórico ó fosforoso de alcoholes polivalentes de policondensación elevada.

15 Con objeto de realizar la policondensación continua ó discontinua es necesaria, como es costumbre, la adición de un catalizador ó una mezcla de catalizadores. Al escoger estos catalizadores de policondensación entre los muchos compuestos ya conocidos, son conveniente aquellos cuya actividad en presencia de dichos compuestos de fósforo no se reduce totalmente ó sólo de modo insignificante. Son adecuados, preferiblemente, los compuestos de antimonio ó de titanio, tales como el
20 trióxido de antimonio, el triacetato de antimonio, el glicolato de antimonio, el metilato de titanio y el glicolato de titanio.

Podrá prescindirse de estos catalizadores de la policondensación, usando los ésteres polímeros del ácido fosfórico y/o del ácido
25 fosforoso de alcoholes polivalentes en forma de sus sales de dichos metales (de antimonio ó de titanio), siendo dichos compuestos, según lo antedicho, aptos como catalizadores de policondensación.

Es especialmente adecuado usar los ésteres ó sales del ácido fosfórico ó fosforoso del alcohol polivalente que, al mismo tiempo, sea
30 el componente alcohólico del poliéster ó copoliéster. Por ejemplo, re-



sulta muy ventajoso al preparar poli(tereftalato de etileno), usar los ésteres polímeros de los ácidos fosfórico ó fosforoso y del etilenglicol. Para la distribución uniforme de las cantidades relativamente pequeñas de los aditivos mencionados en la mezcla de reacción, resulta
5 ventajoso añadirlos ya mezclados con el alcohol polivalente que, de todas maneras, se necesita como producto de partida para obtener el poliéster ó copoliéster.

Los ésteres polímeros del ácido fosfórico ó fosforoso de alcoholes polivalentes, ó sus derivados ó sales, se añaden en cantidades de
10 hasta un 2 % en peso, sobre el producto de partida que contiene ácido y/ó éster.

Para mejorar la estabilidad térmica y el grado de blanco, así como para disminuir la sensibilidad a influencias oxidantes, resulta sumamente favorable la adición de mezclas de ésteres polímeros del ácido
15 fosfórico y fosforoso de alcoholes polivalentes ó sus derivados ó sales, preferiblemente en una cantidad de un 10^{-2} % en peso sobre el producto de partida que contiene ácido y/ó éster. Si se usa más de un 2 % en peso de los aditivos mencionados, se modifican también otras propiedades
del poliéster ó copoliéster, tales como la cristalinidad y, por consiguiente, la tenacidad, la elasticidad, la estirabilidad, etc., así como
20 la afinidad al tinte y las características dieléctricas.

Los poliésteres ó copoliésteres preparados según el procedimiento de la presente patente, especialmente el poli(tereftalato de etileno), presentan tal como ya se ha dicho una elevada estabilidad a las temperaturas que se alcanzan en un proceso continuo de fabricación. Por eso es
25 posible terminar la reacción de policondensación a un promedio más bajo del grado de polimerización que en los policondensados fabricados sin añadir estos compuestos de fósforo. No obstante, se alcanza la misma viscosidad final del poliéster ó copoliéster modelado y, por consiguiente,
30 una reducción del tiempo del proceso de policondensación.



A consecuencia de las adiciones constituidas por mezclas de ésteres polímeros del ácido fosfórico ó fosforoso y de alcoholes polivalentes, ó sus derivados y sales, según el procedimiento de la presente patente, además de un mejoramiento de las propiedades de los poliésteres y copoliésteres de alto peso molecular, se hace superflua una purificación costosa del alcohol polivalente usado en exceso en el curso del proceso de obtención del poliéster, el cual se ha separado en parte otra vez, ya que los alcoholes polivalentes que se producen como productos de desdoblamiento a partir de los compuestos de fósforo añadidos según el procedimiento de la presente patente, se incorporan, en gran parte, en el polímero.

La baja acidez de los aditivos según el procedimiento de la presente patente evita, además, la formación de éter glicólico, impidiéndose por tanto la corrosión del recipiente.

Por otra parte, los poliésteres y copoliésteres preparados según el procedimiento de la presente patente, muestran una sensibilidad mucho menor a los agentes oxidantes; mientras que, por ejemplo, la masa fundida de un poli(tereftalato de etileno), preparado de una manera conocida, en contacto con el oxígeno del aire, al cabo de poco tiempo presenta una coloración parduzca, en cambio el poliéster obtenido según el procedimiento de la patente no muestra esta coloración.

Debido a la influencia ejercida sobre las propiedades, más diferentes, de los poliésteres ó copoliésteres de alto peso molecular obtenidos mediante adición de hasta un 2 % en peso de los compuestos de fósforo según el procedimiento de la presente patente, se pueden preparar, además, poliésteres y copoliésteres modificados con el fin especial de obtener, entre otras propiedades, la mejora de la afinidad al tinte.

Un motivo importante que impide el uso de hilos de poli(tereftalato de etileno) en los sectores de la lana cardada y del género de



punto, es la fuerte tendencia al apildoramiento (pilling) de los tejidos y géneros fabricados con dichos hilos. La fabricación de un hilo que presente en este aspecto propiedades mucho más favorables, es otra posibilidad de aplicación del poliéster modificado según el procedimiento de esta patente.

El procedimiento de la presente patente se aclara con los ejemplos siguientes que no deben considerarse como limitativos.

EJEMPLO 1

10 En un autoclave con agitador se disolvieron 1300 Kg de éster dimetilico del ácido tereftálico en 100 Kg de etilenglicol a 150 °C. Después de añadir 410 g. de acetato de manganesa tetrahidratado, se transesterificó esta mezcla a una temperatura de unos 200 °C, hasta que se separó al menos un 90 % de la cantidad teórica del metanol.

15 Después se añadieron 585 g. de trióxido de antimonio, 285 g. de éster polímero del ácido glicofosfórico (preparado por calentamiento a 140 °C durante diez horas de ácido fosfórico y etilenglicol, bajo vacío de unos 10 Torr y con reflujo y separación simultánea de agua), así como una suspensión de 4 Kg. de dióxido de titanio en 10 l. de etilenglicol, poliocondensándolo durante cinco horas a una temperatura máxima de 20 280 °C bajo un vacío de 1,5 Torr.

Los productos finales obtenidos a partir de este poliocondensado, con una viscosidad $\eta_{rel} = 1,40$ (medida en una solución al 0,5 % en partes iguales en peso de fenol y tetracloroetano a 20 °C), por fusión 25 en un ambiente inerte, calentamiento hasta 278 °C y modelado subsiguiente, tenían un grado de blanco de un 75 % para una viscosidad $\eta_{rel} = 1,38$. En cambio, los productos que se prepararon según el mismo método a partir de un poliocondensado sin adición del éster polímero del ácido fosfórico, presentaban después de su modelado un manifiesto amarilleamiento. Su grado de blanco era de un 51 %, y debido a la degradación 30



térmica, la viscosidad η_{rel} era de 1,33.

Los valores indicados del grado de blanco se alcanzaron usando como gas inerte nitrógeno con un resto de un 0,05 % de oxígeno. Al usar como gas inerte nitrógeno sin depurar con un resto de un 2 %, el grado de blanco de los productos finales producidos sin adición del éster polímero del ácido fosfórico retrocedió a un 40 %, en cambio no se perjudicó el grado de blanco al aplicar dicha adición en las mismas condiciones.

EJEMPLO 2

Se transesterificaron de la misma manera que el ejemplo 1 éster dimetílico del ácido tereftálico y etilenglicol pero añadiendo 650 g. de acetato sódico dihidratado. Luego se añadieron 800 g. de acetato de antimonio y una suspensión de 4 Kg. de dióxido de titanio en 10 l. de etilenglicol al producto transesterificado. Se separó mediante destilación el exceso de etilenglicol de esta mezcla, policondensando durante dos horas a una temperatura de 260 °C y un vacío de 1 Torr, añadiendo luego 395 g. de éster polímero de ácido fosfórico del hexandi-
diol-(1,6) (preparado calentando durante 15 horas hexandi-
ol-(1,6) y ácido fosfórico a 140 °C y un vacío de 5 Torr, con reflujo y separación simultánea de agua), y continuando por tres horas más la policondensación hasta una temperatura de 280 °C a un vacío de 1 Torr.

Los productos finales obtenidos a partir de dicho condensado, con una viscosidad de $\eta_{rel} = 1,39$, tenían un grado de blanco de un 78 % para una viscosidad de $\eta_{rel} = 1,39$. En cambio, los productos finales que se obtuvieron según el mismo procedimiento a partir de un policondensado sin adición del compuesto de fósforo antedicho, sólo tenían un grado de blanco de 59 % para un valor de $\eta_{rel} = 1,34$.



EJEMPLO **338761**

5 Se transesterificaron según el ejemplo 1, 940 Kg de éster dime-
tílico del ácido tereftálico y 60 Kg de éster dimetílico del ácido se-
bácico con 800 Kg de etilenglicol añadiendo 603 g. de acetato de cobal-
to tetrahidratado. Despues se añadió al producto de transesterificación
además de 3 Kg de dióxido de titanio, 615 g de glicolato de antimonio y
460 g. del éster polímero del ácido fosfórico preparado según el ejem-
plo 1, disueltos en 5 Kg. de etilenglicol. Se realizó la policondensa-
ción tal como se ha descrito anteriormente.

10 Los productos finales obtenidos a partir de este copolímero,
despues de su modelado, tenían un grado de blanco de un 71 % para un va-
lor de $\eta_{rel} = 1,37$. En cambio, al trabajar sin adición del antedicho
compuesto de fósforo, el grado de blanco fue sólo un 52 %, y el valor
 $\eta_{rel} = 1,33$.

15

EJEMPLO 4

Se transesterificaron y policondensaron los componentes indica-
dos en el ejemplo 1, añadiendo en lugar de la combinación estabilizado-
ra de trióxido de antimonio y éster polímero del ácido glicofosfórico,
20 880 g de la sal antimónica del último componente. En lugar de emplear
5 horas en la policondensación, ésta se terminó al cabo de 4,5 horas a
una temperatura de 278 °C.

Los productos modelados a partir de este policondensado, con
una $\eta_{rel} = 1,36$, tenían un grado de blanco de un 76 % para un valor
25 sin variar de $\eta_{rel} = 1,36$.

EJEMPLO 5

En la parte superior de un aparato de columnas calentado a 190
°C, se disolvieron por hora 12 Kg. de éster dimetílico del ácido teref-
tálico en 9 Kg. de etilenglicol a 160 °C, introduciendo continuamente
30



4,6 g. de acetato de manganeso-II-tetrahidratado disuelto en 500 g. de etilenglicol. Al producto de transesterificación se añadió continuamente una solución de 14,8 g. de triacetato de antimonio y 4,6 g. de éster polimérico del ácido glicolfosfórico en 500 g. de etilenglicol
5 (preparado análogamente al ejemplo 1, a partir de ácido fosforoso y etilenglicol). Después de separar por destilación el exceso de etilenglicol se transportó el policondensado a un extrusor de tornillo calentado a 280 °C, policondensando continuamente a un vacío de 1 Torr y modelando seguidamente la masa fundida.

10 Los productos finales tienen un grado de blancura de un 68 % para un valor $\eta_{rel} = 1,37$. Al dejar de añadir el componente que contiene fósforo, los productos obtenidos tenían un ligero color pardo y viscosidades esencialmente más bajas que las indicadas.

EJEMPLO 6

15 La preparación del polímero se efectuó como en el ejemplo 1, pero en total se añadieron 20 Kg. de éster glicolfosfórico. El policondensado obtenido presentaba propiedades esencialmente modificadas. Los productos finales obtenidos por modelado del policondensado fundido,
20 presentaban un grado de blanco de un 61 % y una viscosidad $\eta_{rel} = 1,32$. La afinidad al tinte aumentó en un 31 %.

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente :

25 1. - Procedimiento mejorado para la fabricación de poliésteres ó copoliésteres de alto peso molecular, especialmente de poli(tereftalato de etileno), caracterizado por añadir a la mezcla de reacción, antes de ó durante el proceso de policondensación, mezclas de ésteres polímeros fosfóricos y/ó fosforosos de alcoholes polivalentes, ó bien de
30 sus derivados ó sales, realizándose la policondensación, ya sea conti-



338761

nua ó discontinuamente, en presencia de uno ó más catalizadores en sí conocidos cuya actividad no quede reducida, total ó esencialmente, por los ésteres polímeros fosfóricos y/ó fosforosos de alcoholes polivalentes antedichos.

5 2. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por usar, preferiblemente, como sales de los ésteres polímeros fosfóricos y/ó fosforosos de alcoholes polivalentes, sus sales de antimonio ó de titanio, sin que se añadan, eventualmente, catalizadores de policondensación.

10 3. - Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por efectuar la adición de los ésteres polímeros fosfórico y/ó fosforoso de alcoholes polivalentes, ó bien de sus derivados, ó sales, sólo ó mezclados con uno de los alcoholes polivalentes empleados como productos de partida en la preparación de los poliésteres ó copoliésteres.

15

 4. - Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por añadir los ésteres polímeros fosfóricos y/ó fosforosos de alcoholes polivalentes, ó bien de sus derivados ó sales, en cantidades de hasta un 20 %, preferiblemente de un 10^{-2} %, respecto al componente de partida que contiene ácido y/ó éster.

20

 5. - Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por terminar la reacción de policondensación a un grado promedio de policondensación más bajo.

25 6. - Procedimiento mejorado para la fabricación de poliésteres ó copoliésteres de alto peso molecular.

Esta memoria consta de once páginas, escritas por una sola cara.

BARCELONA, 15 MAR 1957

P. A.