



339654

NUMERO 339.654

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: CELANESE CORPORATION

RESIDENCIA: 522 Fifth Avenue - NEW YORK 36,

N. Y. - ESTADOS UNIDOS

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION  
DE UNA COMPOSICION DE POLIMERO TER-  
MOPLASTICO LINEAL"

Prioridad: Patente ..... n.º ..... del .....

ES.

339654

22 APR 1962



1. Este invento se refiere a compuestos orgánicos, más particularmente a sales metálicas de ácidos organosulfónicos y a su uso para mejorar la capacidad de teñido de los polímeros orgánicos formadores de filamentos.

5 Muchos de los polímeros orgánicos termoplásticos que han demostrado su utilidad para la fabricación de filamentos artificiales adolecen del inconveniente de que no pueden teñirse fácilmente con tintes básicos. Un método que ha sido propuesto para superar este inconveniente es modificar los polímeros mediante el uso de comónómeros que proporcionan puntos en la molécula polimérica receptores de tales tintes y son típicos de estos comónómeros los compuestos orgánicos que contienen grupos sulfónicos. El presente invento se refiere al uso de ciertos compuestos orgánicos que contienen grupos sulfónicos para mejorar la capacidad de teñido de tales polímeros pero sin alterar la estructura del polímero, con el consiguiente riesgo de variar de forma no conveniente las propiedades del polímero y de los filamentos, películas u otros productos configurados hechos con el mismo.

20 De acuerdo con la invención, una composición que contiene un polímero termoplástico formador de filamentos, con una capacidad de teñido mejorada con respecto a la del polímero propiamente dicho, contiene, además del polímero, por lo menos el 0,5% en peso de una sal metálica de un ácido organosulfónico, cuya sal es soluble en el polímero fundido.

25 Cuando el polímero se funde con una sal metálica de un ácido organosulfónico, la falta de solubilidad de la sal se pone en evidencia en seguida por el aspecto heterogéneo de la masa fundida. Por otra parte, el hecho de que, en una masa fundida transparente, la sal está simplemente disuelta y no

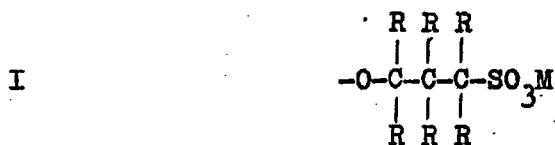


339654

1 químicamente combinada con el polímero puede demostrarse so-  
 metiendo, por ejemplo, los filamentos formados a partir de la  
 masa fundida a una extracción con disolvente. El análisis ha  
 demostrado que con dos extracciones sucesivas con ácido cloro-  
 5 acético se extrae generalmente el 90 % de la sal disuelta.

La sal metálica puede mezclarse con el propio polímero  
 o con un precursor del polímero, por ejemplo tereftalato de  
 bis(2-hidroxietilo) o un polímero de bajo peso molecular que  
 se continúa polimerizando para obtener un producto formador  
 10 de filamentos. La sal debe ser soluble hasta un 0,5 % en peso  
 por lo menos y preferiblemente debe ser soluble hasta el 10 %  
 en peso, por ejemplo del 2 al 8 %. En general, unas cantida-  
 des de sal de más del 10 % del peso del polímero no conducen a  
 una afinidad por los tintes básicos mayor de la conseguida  
 15 con cantidades de hasta el 10 % y pueden influir indebidamente  
 sobre la tenacidad de los filamentos preparados a partir de  
 la composición polimérica. Al parecer, los tintes básicos re-  
 accionan con la sal contenida en la composición polimérica de  
 forma que, después del teñido, ya no puede extraerse la sal.

20 Una clase preferida de sales de ácidos organosulfónicos  
 comprende nuevos compuestos que contienen una o más unidades  
 sulfonadas de la fórmula siguiente:



25 donde R, en cada caso, representa un hidrógeno o un radical  
 alquilo, preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono y M es un  
 metal alcalino. En los compuestos que contienen una sola de  
 tales unidades la valencia libre se combina con un radical de  
 30 un hidrocarburo alifático, aromático o arilalifático o un de-

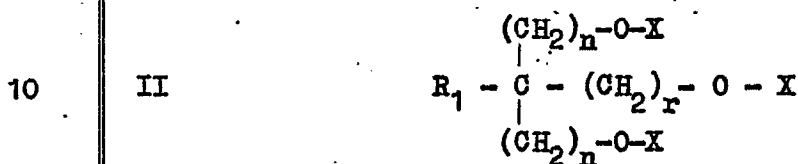
339654

22



1 derivado sustituido del mismo en el que los sustituyentes pueden  
 ser grupos hidroxilo, alquilo o alcoxi; mientras que en los  
 compuestos en los que se encuentran presentes más de una de ta-  
 5 les unidades, las mismas pueden estar unidas por esta valen-  
 cia a través de un radical polivalente apropiado, por ejemplo  
 por un radical alquileno, arileno o aralquileno.

De los compuestos anteriores, son especialmente satis-  
 factorios los que responden a la fórmula siguiente:



donde R<sub>1</sub> es hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a  
 6 átomos de carbono, n tiene un valor comprendido entre 1 y 3,  
 r tiene un valor comprendido entre 0 y 3 y X, individualmente,  
 15 es hidrógeno o una unidad sulfonada de fórmula I y donde por  
 lo menos uno de los radicales X es dicha unidad sulfonada.

Las sales metálicas de ácidos organosulfónicos solubles  
 que pueden ser utilizadas comprenden: (3-sodio sulfopropoxi)  
 benceno; (3-potasio sulfopropoxi)benceno; 1,4-bis [(3-sodio  
 20 sulfopropoxi)metil]benceno; 1,3-bis(3-potasio sulfopropoxime-  
 til)benceno; 2,2-bis(3-sodio sulfopropoxifenil)propano; α-(3-  
 sodio sulfopropoxi)etilbenceno; 1,2-bis[α-(3-sodio sulfopro-  
 25 poxi)etil]benceno; α-(3-potasio sulfopropoxi)etilbenceno; 1,3-  
 bis [α-(3-sodio sulfopropoxi)etil]benceno; (3-sodio sulfopro-  
 poximetil)benceno; (3-potasio sulfopropoximetil)benceno; (3-  
 sodio sulfobutoxi)benceno; (3-potasio sulfobutoxi)benceno;  
 1,3-dihidroxi-2-(3-sodio sulfopropoxi)propano; 2,2-dimetilol-  
 1-(3-sodio sulfopropoxi)butano; 1,6-dihidroxi-3-(3-sodio sul-  
 30 fopropoxi)hexano; 1,5-dihidroxi-3-(3-sodio sulfopropoxi)pen-  
 tano; 2,3-bis(3-sodio sulfopropoxi)propanol; 1,2-dihidroxi-3-



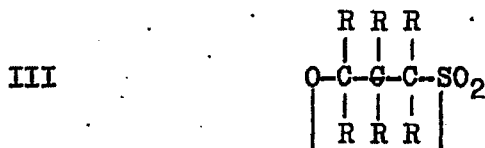
339654<sup>22</sup> A38

1 (3-sodio sulfopropoxi)propano.

Las nuevas sales de ácidos sulfónicos pueden prepararse calentando un alcohol, por ejemplo un alcohol de fórmula II donde X es hidrógeno, con una sulfona en presencia de un hidróxido de metal alcalino, preferiblemente a temperaturas comprendidas entre 30° y 150°C, de preferencia entre 50° y 120°C.

Los alcoholes del tipo polihídrico característicos que pueden ser utilizados son glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, trimetilolhexano, trietanoletano, pentaeritritol, trietanolpropano, trietanolhexano, tripropanoletano, tripropanolbutano y tripropanolhexano. Otros alcoholes ilustrativos son hexametilenglicol, butilenglicol, butanol terciario, feniletanol, di(hidroximetil)bencenos, fenol cresol, hidroximetilbenceno, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, hexanoles y pentanoles.

Las sulfonas que se hacen reaccionar con los alcoholes son de fórmula:



donde R, individualmente, representa hidrógeno o radicales alquilo de 1 a 6 átomos de carbono. Las sulfonas adecuadas comprenden la 1,3-propanosulfona, 1,3-butanosulfona, 1,3-isohexanosulfona y 1,3-hexanosulfona.

Pueden emplearse hidróxido sódico, hidróxido potásico o hidróxido de litio y, si se desea, puede utilizarse un gran volumen de medio orgánico, preferiblemente benceno, tolueno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno o mezclas de los mismos, para permitir la destilación azeotrópica del agua producida en la reacción y evitar así la reversión de la reacción. La



339654

1 reacción puede llevarse a cabo a presiones iguales, superiores o inferiores a la atmosférica.

5 Las composiciones poliméricas de la invención son útiles en la producción de artículos configurados, por ejemplo por extrusión, moldeo o colada, y son de especial valor para la manufactura de filamentos textiles y películas.

10 El polímero termoplástico utilizado puede ser un poliéster lineal, preferiblemente tereftalato de polietileno, comprendidos los tereftalatos de polialquileno que contienen monómeros modificadores, por ejemplo ácido isoftálico, ácido sebácico o ácido adípico y poliésteres preparados utilizando glicoles cíclicos en lugar de alquilenglicoles. Otros polímeros que pueden ser utilizados son las poliamidas, tales como polihexametilenadipamida, polihexametilensebacamida, politetrametilensebacamida y politetrametilenadipamida y poliamidas preparadas a partir de di(4-aminociclohexil)etano o 1,6-(4-aminociclohexil)hexano como componentes diamínicos, así como poliolefinas, por ejemplo polipropileno y polibutenos. Como es sabido, las viscosidades intrínsecas de los anteriores polímeros deben ser mayores de 0,2, preferiblemente del orden de 0,4 a 1,0, cuando se utilizan para la producción de textiles y productos industriales.

15 Los hilos y filamentos producidos a partir de las composiciones poliméricas de la invención son adecuados para las aplicaciones textiles usuales. Pueden emplearse en el tisaje o tejido de punto de géneros de todos los tipos, así como en la producción de géneros no tejidos, del tipo de fieltro. Sus propiedades físicas son estrechamente paralelas a las de los preparados a partir de polímeros no modificados. Sin embargo, tienen una sensibilidad especial frente a los tintes básicos.

339654

22



1 Por "tinte básico" se entiende una sustancia orgánica catiónica, coloreada, tal como las que contienen grupos funcionales sulfonio, oxonio o amonio cuaternario. Entre los tipos básicos que pueden ser aplicados a los filamentos formados de acuerdo con el presente invento pueden mencionarse el verde Victoria WB (C.I. 657); Thodamine B (C.I. 749); verde brillante B (C.I. 662); azul puro Victoria BO (Pr 198); azul Sevron B y similares. Los tintes se aplican de preferencia en solución acuosa, a una temperatura comprendida entre 80° y 125°C.

10 Los filamentos y películas son las aplicaciones más útiles de las composiciones de la invención. Tales estructuras son impregnadas uniformemente por los tintes básicos aplicados en solución acuosa caliente. La penetración de los tintes es una característica importante, puesto que es una característica conocida de las estructuras que retienen el tinte solamente en sus superficies la mala resistencia a la decoloración y la pérdida de color por frotado o abrasión.

15 Los siguientes Ejemplos ilustran la producción y uso de las sales de ácidos organosulfónicos solubles en polímeros de la invención:

EJEMPLO 1

20 En un matraz de tres bocas de un litro de capacidad, provisto de agitador mecánico, termómetro y un separador Dean Stark, se introducen 134 g (1,0 moles) de trimetilolpropano, 115 ml de xileno y 115 ml de tolueno. Sobre la solución contenida en el matraz de reacción se añade una solución de 41,2 g (1,0 moles) de hidróxido sódico al 97 % en 40,0 ml de agua destilada. La mezcla agitada rápidamente se calienta a reflujo, recogiéndose la cantidad teórica de agua en 3,5 horas. La temperatura inicial en el calderín es de 111°C y la temperatura



339654

22

1 tura final de 122°C. Sobre la suspensión enfriada del alcóxi-  
do monosódico de trimetilolpropano en xileno-tolueno obtenida  
se añade una solución de 122 g de 1,3-propanosultona en tolueno.  
5 Se calienta la mezcla a 65°C y tiene lugar una reacción  
exotérmica. La mezcla de reacción se deja en reposo durante  
3 días. El producto sólido, 2,2-dimetilol-1-(3-sodio sulfo-  
propoxi)butano, se recoge por filtración, se lava con etanol  
y se seca en estufa de vacío a 80°C, durante la noche. El pro-  
ducto pesa 184 g y tiene un punto de fusión de 152-155°C. El  
10 análisis infrarrojo confirma la estructura de 2,2-dimetilol-  
1-(3-sodio sulfopropoxi)butano.

En el ejemplo anterior el trimetilolpropano puede sus-  
tituirse por trietanolpropano o tripropanolhexano, mientras  
que la 1,3-propanosultona puede sustituirse por 1,3-butanosul-  
15 tona o 1,3-isohexanosultona, para obtener las correspondien-  
tes sales de ácidos sulfónicos.

#### EJEMPLO 2

En un matraz de 3 bocas de 500 ml de capacidad, provis-  
to de agitador, entrada de nitrógeno y cabeza de destilación,  
20 se introducen 5,56 g de 2,2-dimetilol-1-(3-sodio sulfopropo-  
xi)butano disueltos en 20 ml de etilenglicol, 0,14 g de ácido  
antimónico y 200 g de tereftalato de bis(2-hidroxietilo). Se  
hace pasar tres veces nitrógeno por el matraz y después se ca-  
lienta a 227°C, a cuya temperatura todo el material ha fundi-  
do para formar una solución transparente. La temperatura se  
25 aumenta lentamente a lo largo de un periodo de una hora has-  
ta 270°C. A continuación se reduce lentamente la presión, me-  
diante una bomba de vacío, hasta 0,10 mm de mercurio, mien-  
tras se aumenta la temperatura hasta 290°C. La mezcla de poli-  
30 merización se agita a 290°C y 0,10 mm de mercurio durante 1

339654

22



1 hora. Al final de este periodo se interrumpe el vacío y se de-  
ja enfriar el polímero. El polímero recuperado tiene una vis-  
cosidad intrínseca de 0,47, determinada en una mezcla de 10  
partes de fenol y 7 partes de triclorofenol y un punto de fu-  
5 sión cristalina de 242°C. La mezcla polimérica contiene teref-  
talato de polietileno y 2,2-dimetilol-1-(3-sodio sulfopropoxi)  
butano. Aproximadamente el 98 % del 2,2-dimetilol-1-(3-sodio  
sulfopropoxi)butano se separa de una muestra mediante dos ex-  
tracciones con ácido cloroacético, indicando así que la compo-  
10 sición polimérica es una mezcla de poliéster y de producto sul-  
fonado y no un copolímero.

La composición polimérica se hila en filamentos a 285°C  
en un aparato de fusión y los filamentos obtenidos se orien-  
tan estirándolos por lo menos tres veces sobre una superficie  
15 calentada a 80°C. Una muestra de los filamentos orientados se  
tintó en un baño de tinte básico azul Sevron B durante una ho-  
ra a 95°C, en un tono intenso de azul con buenas propiedades  
de solidez al lavado.

De forma análoga puede utilizarse el 2,2-dimetilol-1-  
20 (3-sodio sulfopropoxi)butano con polihexametilenadipamida pa-  
ra obtener una composición polimérica que forma filamentos  
que pueden teñirse satisfactoriamente con tintes básicos.

### EJEMPLO 3

En un matraz de reacción se añade 1 mol de glicerina  
25 (92,1 g), con agitación, sobre 1 mol de hidróxido sódico  
(99 g de solución acuosa al 40,4 % en peso, a 80°C). Tiene lu-  
gar una reacción ligeramente exotérmica. Se aplica calor para  
llevar la temperatura a 95°C. A continuación se añade 1 mol  
(122 g) de 1,3-propanosulfona con agitación. Se produce una  
30 reacción muy exotérmica y la temperatura aumenta a 145°C. Pa-

339654<sup>22</sup>



1 ra alcanzar la neutralidad se utiliza un pequeño exceso de  
 propanosulfona. El producto, 1,2-hidroxi-3-(3-sodio sulfopro-  
 5 poxi) propano, solidifica al enfriar a la temperatura ambiente.  
 A continuación se lava el producto con alcohol n-propílico,  
 se filtra y se seca a 90°C y presión reducida.

Se hallaron las siguientes propiedades del producto resultante.

	Punto de fusión, °C (análisis térmico diferencial)	142
10	Estabilidad térmica (porcentaje retenido después de 3 horas a 180°C)	91,9
	Porcentaje hallado de azufre	13,8
	Porcentaje teórico	13,6
	Porcentaje hallado de sodio	10,5
15	Porcentaje teórico	9,7

En este ejemplo la glicerina puede ser sustituida por 1,4-dimetilobenceno para producir 1,4-di[(3-sodio sulfopropoxi)metil]benceno.

EJEMPLO 4

20 En un matraz de 3 bocas de 500 ml de capacidad, provisto de agitador, entrada de nitrógeno y cabeza de destilación, se introducen 14 g de 1,2-dihidroxi-3-(3-sodio sulfopropoxi) propano disueltos en 25 ml de etilenglicol, 0,07 g de ácido antimónico y 200 g de tereftalato de bis(2-hidroxi-etilo). Se  
 25 hace pasar nitrógeno por el matraz tres veces y después se calienta a 227°C, a cuya temperatura todo el material ha fundido para formar una solución transparente. La temperatura se aumenta lentamente a lo largo de un periodo de 1 hora hasta 270°C. A continuación se reduce lentamente la presión mediante  
 30 una bomba de vacío hasta 0,10 mm de mercurio, mientras la



339654

1 temperatura se eleva a 290°C. La mezcla de polimerización se  
agita a 290°C y 0,10 mm de mercurio de presión durante 1 hora.  
Al final de este periodo se interrumpe el vacío y se deja en-  
fríar el polímero. El polímero recuperado tiene una viscosi-  
5 dad intrínseca de 0,65, determinada en una mezcla de 10 par-  
tes de fenol y 7 partes de triclorofenol y un punto de fusión  
cristalina de 250°C. La composición polimérica contiene tera-  
talato de polietileno y 1,2-dihidroxi-3-(3-sodio sulfopropoxi)  
propano; aproximadamente el 90 % de este último compuesto pue-  
10 de separarse mediante dos extracciones con ácido cloroacético.

La composición polimérica se hila en filamentos a 285°C  
en un aparato de fusión y los filamentos se orientan estiran-  
dolos por lo menos tres veces sobre una superficie calentada  
a 80°C. Una muestra de los filamentos orientados se tñe en  
15 un baño de tinte básico azul Sevron B durante una hora a 95°C,  
hasta un tono intenso de azul con buenas propiedades de soli-  
dez al lavado.

EJEMPLO 5

En un matraz de un litro se colocan los siguientes pro-  
20 ductos: 500 ml de heptano, 0,2 moles de sodio (4,6 g de sodio  
y 4,6 g de tolueno) y 0,1 moles (22,8 g) de 2,2-bis(4-hidroxi-  
fenil)propano. Se añaden al matraz 32 ml de alcohol etílico y  
el material se agita durante 16 horas. Al cabo de 16 horas,  
la temperatura de reacción ha ascendido a 68°C. El producto  
25 obtenido es el alcóxido sódico de 2,2-bis(4-hidroxifenil)pro-  
pano. Sobre este producto de reacción se añaden 0,2 moles de  
1,3-propanosultona (24,4 g) y la mezcla se calienta durante  
6 horas a reflujo. El producto de reacción, 2,2-bis(3-sodio  
sulfopropoxifenil)propano, se separa de la mezcla de reacción  
30 por filtración y se seca, recuperándose 55 g. El producto de

339654



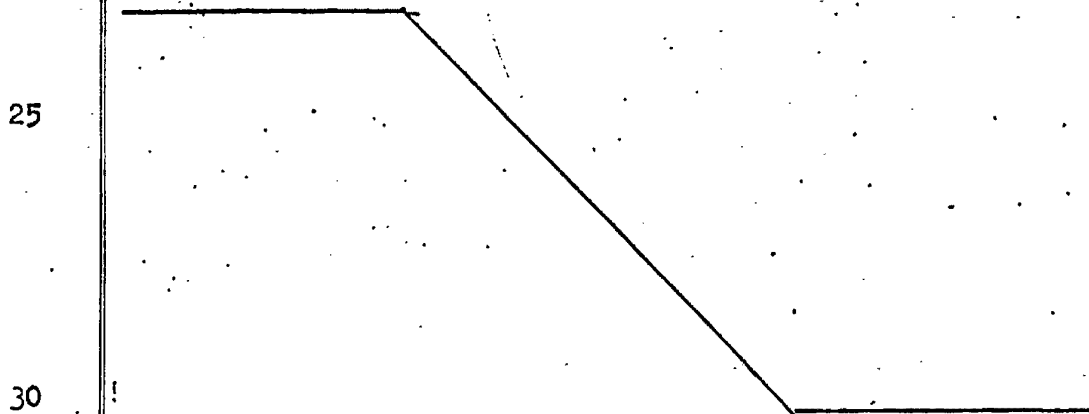
1 reacción tiene un punto de fusión de 257°C y una estabilidad  
térmica del 91,12 % (porcentaje retenido después de 3 horas a  
180°C).

	<u>Encontrado</u>	<u>Teórico</u>
5 Porcentaje de carbono	46,69	48,8
Hidrógeno	11,8	12,4
Sodio	9,22	8,9

Aproximadamente el 4 % en peso del 2,2-bis(3-sodio sul-  
fopropoxifenil)propano se añade sobre 750 g de tereftalato de  
10 bis(2-hidroxietilo), que después se polimeriza como se descri-  
be en el Ejemplo 4. El polímero obtenido tiene una viscosidad  
intrínseca de 0,647 y un punto de ablandamiento de 251°C. El  
2,2-bis(3-sodio sulfopropoxifenil)propano resulta ser soluble  
en el polímero fundido.

15 La composición polimérica se hila en filamentos a 285°C  
y los filamentos se orientan estirándolos por lo menos tres  
veces sobre una superficie calentada a 80°C. Una muestra de  
los filamentos orientados se tiñe en un baño de tinte básico  
azul Sevron B durante una hora a 95°C, hasta un tono intenso  
20 de azul con buenas propiedades de solidez al lavado.

En resumen, la Patenté de invención que se solicita  
deberá recaer sobre las siguientes:



339654<sup>16</sup>



REIVINDICACIONES

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

1.- Un procedimiento para la obtención de una composición de polímero termoplástico lineal, con una capacidad de teñido mejorado, que comprende añadir a dicho polímero termoplástico lineal alrededor de 0,5% en peso de sulfonato orgánico en forma de una sal metálica del mismo, siendo el sulfonato metálico soluble en el polímero.

2.- Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el polímero es tereftalato de polietileno.

3.- Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 ó 2, en el que la sal es una sal de metal alcalino.

4.- Un procedimiento según las Reivindicaciones 1, 2 ó 3 que contiene de 2 a 8 % en peso de la sal.

5.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 3 ó 4, en el que la sal es un compuesto orgánico que contiene una o más unidades sulfonadas de fórmula I.

6.- Un procedimiento según la Reivindicación 5, en el que la sal es 1,2-dihidroxi-3-(3-sodio-sulfopropoxi)propano, 2,2-dimetilol-1-(3-sodio sulfopropoxi)butano o 2,2-bis(3-sodio sulfopropoxifenil)propano.

7.- Un procedimiento para la obtención de una composición de polímero termoplástico lineal esencialmente como el descrito anteriormente, utilizable para la obtención de los filamentos, películas y otros productos configurados según el mismo.

8.- Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones anteriores en el que la composición formadora de filamentos contiene tereftalato de polietileno o polihexametilenadipamida, esencialmente como la descrita en los Ejemplos 2, 4 ó 5.



16

339654

1

9.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA COMPOSICION DE POLIMERO TERMOPLASTICO LINEAL".

5

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva, que consta de catorce páginas mecanografiadas.

Madrid, 22 de abril de 1967

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

15

20

25

30