5968

P.- 36.215

Pat. Abt. Br
(1984)

Memoria descriptiva

345968

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT

entidad / ~~nacionalidad~~ alemana

con domicilio en Troisdorf Bez. Köln, República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLITEREFTALATOS DE ALCOHILENO" (Clase Internacional C08g)

Según es conocido, la preparación de politereftalatos de alcohileno -por ejemplo de politereftalato de etileno-, a partir de ésteres de alcohileno de alcoholes fácilmente volátiles con ácido tereftálico -por ejemplo tereftalato de dimetilo- y glicoles, tiene lugar en dos etapas, de las cuales la primera es designada como reacción de transesterificación y la segunda como reacción de policondensación. Se influye sobre cada una de estas etapas generalmente mediante diversos catalizadores, ya que los catalizadores de transesterificación -por ejemplo compuestos de zinc, cadmio, manganeso o calcio solubles en la mezcla de reacción- aceleran solo de manera insuficiente la reacción de policondensación, o en las concentraciones necesarias para la reacción de policondensación, más altas en comparación con la reacción de transesterificación, no solo dan lugar a la deseada reacción de policondensación, sino que también dan lugar a reacciones de descomposición. Sin embargo, con un contenido creciente de los policondensados en productos de descomposición, empeoran las propiedades de utilización de aquellos. A causa de esto, pertenece al estado conocido de la técnica mantener la concentración del catalizador de transesterificación tan pequeña como es estrictamente necesario para un transcurso ininterrumpido o no perturbado de la reacción de transesterificación, o desactivar el catalizador de transesterificación después de acabada la transesterificación añadiendo fosfitos, fosfatos o ácidos fosfóricos orgánicos, y realizar en ambos casos la reacción de policondensación después de añadir un nuevo catalizador.

345968

Tales catalizadores de policondensación son conocidos en gran número; se puede obtener de la bibliografía (R.E. Wilfong, J. Polymer Sci. 54 (1961), 388) una recopilación que, no obstante, ya que no corresponde al más reciente estado de la técnica. En la práctica se han aportado o introducido para este fin especialmente compuestos solubles de antimonio.

Correspondientemente, se aconseja también (H. Ludewig: Polyesterfasern; Berlin 1965, pag. 96), como una combinación de catalizador y estabilizador especialmente apropiada para la preparación de politereftalato de etileno, una adición de 0,03% en moles de acetato de manganeso, 0,03% en moles de acetato de antimonio y 0,06% en moles de fosfato o fosfito de trifenilo, (referido al tereftalato de dimetilo empleado).

Aunque los compuestos solubles de antimonio poseen una buena actividad catalítica para la reacción de policondensación, y al mismo tiempo catalizan sólamente poco las reacciones secundarias y de descomposición, tienen la desventaja de que bajo las condiciones de reacción son reducidosncon relativa facilidad a antimonio metálico y con ello colorean al policondensado más o menos intensamente con puntos o motas grises. La eliminación de esta desventaja por utilización de compuestos de otros metales como catalizadores de policondensación tiene en general como consecuencia otro tipo de desventajas. Casi sin excepción, estos compuestos metálicos son menos activos que los compuestos de antimonio, por cuya razón cuando se utilizan iguales cantidades molares se ha de contar con tiempos de reacción más largos hasta lograr un determinado peso molecular del poliester, o resultan desactivados, al mismo tiempo que el catalizador de transesterificación, por la adición de estabilizadores de fosfito

o fosfato, deseable desde muchos puntos de vista, o catalizan las reacciones secundarias o de descomposición de manera esencialmente más intensa que los compuestos de antimonio.

Así ya es también conocido utilizar compuestos solubles de titanio en calidad de catalizadores de policondensación. Estos, según investigaciones de H. Zimmermann (Faserforsch. u. Textil-techn. 13, Nº 11 (1962) 481-90), son todavía más claramente superiores, en lo que se refiere a su actividad catalítica, a los compuestos comparables de antimonio, sin que aparezcan reacciones secundarias en medida perturbadora. Sin embargo, poseen la desventaja de que colorean a los policondensados de color pardo amarillo, excepto cuando se mantiene el tiempo de reacción tan corto, que en la práctica industrial no puede ser mantenido por causa de los aparatos, al menos en el trabajo discontínuo ampliamente extendido o propagado, o cuando se dosifica la concentración del catalizador en un valor tan bajo que no se puede alcanzar el grado deseado de policondensación en periodos de tiempo técnicamente aceptables. La dificultad últimamente citada puede ser orillada, en efecto, no desactivando el catalizador de transesterificación antes del comienzo de la reacción de policondensación, de forma que la reacción de policondensación sea catalizada todavía en medida suficiente por la acción sinérgica del catalizador de transesterificación y del catalizador de policondensación; pero los poliésteres producidos de esta manera poseen, en cambio, la desventaja de que, a causa de las catálisis de reacciones secundarias, que tiene lugar durante la policondensación bajo la influen-

cia del catalizador de transesterificación, poseen una estabilidad térmica insuficiente desde muchos puntos de vista, que dificulta o hace imposible su transformación o tratamiento ulterior.

Se ha encontrado ahora que se pueden orillar estas desventajas que perjudican la utilización de compuestos solubles de titanio como catalizadores de policondensación, si a las mezclas de reacción que contienen catalizadores de titanio se añaden adicionalmente, o se producen bajo las condiciones de reacción, cantidades catalíticas de aquellos compuestos cuya característica común consiste en que poseen átomos de hidrógeno activos y que su valor de pK_a es de aproximadamente 8 a 10 (el valor de pK_a es el logaritmo negativo de las constantes de disociación; véase, por ejemplo, Fieser y Fieser, Lehrbuch der Organ. Chemie, Weinheim 1954, pag. 474). Estos compuestos, definidos de esta manera, deben ser además estables bajo las condiciones de reacción y sus átomosnde hidrógeno activos deben conservarse bajo dichas condiciones, es decir no deben poder ser aliminados por reacciones de esterificación o transesterificación.

Como compuestos de este tipo especialmente utilizables se encontraron, especialmente, hipofosfitos- que bajo las condiciones de reacción se descomponen gradualmente en fosfatos y en fosfuro de hidrógeno o fosfamina que inhibe la coloración del policondensado- compuestos fenólicos, que también pueden ser condensables, o susceptibles de condensarse, tales como los ácidos hidroxiisoftálicos o hidroxitereftálicos o sus ésteres de alcohilo, imidas de ácidos dicarboxílicos aromáticos

y carbazol.

Por lo tanto, el objeto del invento es un procedimiento para la preparación de politereftalatos de alcohileno a partir de tereftalatos de dialcohilo y glicoles en presencia de catalizadores de transesterificación de por sí conocidos, eventualmente estabilizadores, así como catalizadores de titanio solubles en la mezcla de reacción, también de por si conocidos, que está caracterizado por una adición adicional de cantidades catalíticas de hipofosfitos, ácidos hidroxiisoftálicos, ácidos hidroxitereftálicos, o sus ésteres de alcohilo, imidas de ácidos dicarboxílicos o carbazol.

El modo de acción de estos compuestos no es conocido en particular, pero puede suponerse que se basa esencialmente en la expulsión de alcohol vinílico o de acetaldehido desde los titanatos de vinilo fuertemente coloreados, que resultan hacia el final de la reacción a partir de titanatos de hidroxialcohilo y del acetaldehido formado por las reacciones de descomposición, tan pronto como la masa fundida se ha empobrecido visiblemente en grupos hidroxilo a causa del peso molecular creciente de las macromoléculas contenidas en el mismo.

Ya se propuso la utilización de determinados hipofosfitos como catalizadores de policondensación, asi como -en combinación con ftalatos de manganeso- para la estabilización de poliésteres frente a la luz. Mientras que el hipofosfito de magnesio, propuesto como catalizador de policondensación, es prácticamente inactivo de forma total para el fin considerado, al menos en presencia de los estabilizadores usuales y, según los puntos de

fusión determinados de los poliésteres obtenidos con el mismo, produce numerosas reacciones secundarias, las combinaciones que contenían hipofosfitos que actuaban estabilizando frente a la luz, fueron descritas solamente junto con la utilización de óxido de antimonio como catalizador de policondensación, con lo que la coloración de pardo amarillo causada por los compuestos de titanio no aparece de antemano. Estos procedimientos anteriormente descritos no sugieren, por consiguiente, de ninguna manera la utilización de hipofosfitos de acuerdo con el invento. La utilización de 2,5-dihidroxitereftalato de dietilo, eventualmente en combinación con Salol, para la estabilización frente a la luz de politereftalato de etileno también ha sido ya propuesta pero estos compuestos solo son añadidos al poliester ya acabado de condensar, y por lo tanto no son componentes del sistema catalizador y estabilizador.

Los poliésteres obtenidos de acuerdo con los ejemplos siguientes fueron investigados de la siguiente manera en cuanto a sus propiedades.

Como índice de medida para el grado de policondensación alcanzado se indica la "viscosidad reducida" (η red) con la concentración de 1 gramo de polímero en 100 mililitros de solución. Como disolvente se utilizó una mezcla de fenol y 2,2,4,4-tetracloroetano en la proporción en peso de 3:2; la temperatura de medición fué de 25ºC:

345968

21.9.1967

$$\eta_{red} = \eta_{rel} - 1 = \frac{t_1}{t_0} - 1,$$

en que t_1 significa el tiempo de paso o caida de la solución y t_1 el del disolvente, determinados en un viscosímetro capilar de Ubbelohde.

Para determinar el contenido de diglicol se tomó el máximo de los picos del punto de fusión -determinados por medio de un calorímetro diferencial, modelo DSC-1 de la firma Perkin-Elmer. Este máximo varía su posición, dependiendo del contenido de diglicol, de la siguiente manera:

Diglicol (DEG) (%)	Máximo de puntos de fusión (ºC.)
0,4	262
0,8	260
1,2	258,5
1,6	257
2,0	255

Tal como se puede desprender de la magnitud de las correspondientes entalpias de fusión (9,8 kcal/g.), un contenido de DEG hasta de 1,2% no perjudica prácticamente el grado de cristalización que se puede alcanzar, y por lo tanto tampoco a las propiedades mecánicas que dependen del mismo, tales como el comportamiento de tracción-alargamiento o el módulo de elasticidad, de los cuerpos configurados que se pueden fabricar a partir de los poliésteres.

Además, la concentración de grupos carboxilo del poliéster se determinó de acuerdo con H. Pohl(Analytic.Chem.26 (1954), 1614) por valoración de los políme-

ros en una solución de alcohol bencílico y cloroformo. La concentración de grupos carboxilo proporciona un punto de partida o indicio para la extensión de las reacciones de descomposición influídas térmicamente y catalíticamente durante la reacción de policondensación, y hace posible, por lo tanto, obtener conclusiones sobre la estabilidad térmica de la masa fundida de poliéster en la transformación ulterior. En la práctica se solicitan concentraciones de grupos carboxilo de aproximadamente 40 milivalencias/kilogramo, o inferiores a ese valor, para el politetreftalato de etileno que es apropiado para la fabricación de fibras y muestra valores de η red de aproximadamente 0,75.

Además, se ensayó directamente la estabilidad térmica calentando una muestra o probeta bajo nitrógeno por medio del calorímetro diferencial antes indicado, con una velocidad de 16ºC/minuto hasta llegar a 300ºC, dejándola durante 15 minutos a esta temperatura, enfriándola hasta 130ºC, y repitiendo este ciclo tres veces. Si en el último ciclo, después de recorrer los picos del punto de fusión los valores hasta la temperatura de 320ºC. no aparece ninguna desviación del transcurso de la curva con relación a la línea de base (la desviación deja pensar en reacciones de descomposición), se ha asegurado una suficiente estabilidad térmica, tal como se comprobó mediante ensayos comparativos con diferentes granulados de poliésteres con propiedades de transformación conocidas. El color del poliester fundido fué comparado visualmente con soluciones acuosas del colorante Pontamine Catechu 3G (Du Pont). Las soluciones de comparación fueron designadas de la siguien-

345968

te manera:

0= agua destilada

1= 0,00025 g. de colorante en 100 mililitros de agua

2= cantidad de colorante doble de la de 1

3= cantidad de colorante triple de la de 1;

Ejemplo 1.- 58,2 g. de tereftalato de dimetilo, 46,5 g. de etilenglicol, 0,003 g. de acetato de zinc, 0,0086 g. de titanato de butilo y 0,018 g. de hipofosfito de magnesio fueron transesterificados bajo nitrógeno purísimo y bajo agitación, en el espacio de 2 horas entre 180 y 200ºC, después de lo cual se separaron por destilación 20 mililitros de metanol. Seguidamente, se añadieron 0,015 g. de fosfito de trifenilo y se elevó la temperatura hasta 270ºC en el transcurso de 1 hora adicional, disminuyéndose simultáneamente la presión hasta 0,5 Torr, en el espacio de este tiempo. Seguidamente, se agitó durante 4 horas adicionales a 0,1 Torr y 270ºC. El producto así obtenido mostró los siguientes valores característicos:

η_{red}:	1,05
/COOH/:	30 mval/kg
DEG:	1,0%
Indice de color:	2
Estabilidad térmica:	buena

Cuando el ensayon de comparación se realizó como anteriormente, pero omitiendo el hipofosfito de magnesio, resultó un producto coloreado fuertemente de pardo amarillo, cuyo índice de color alcanzó el valor de 15.

Ejemplo 2. Se procedió como en el ejemplo 1,

siendo sustituído el hipofosfito de magnesio por 0,006 g. de hipofosfito de calcio. El producto obtenido en este caso tenía los siguientes valores característicos:

ηred:	1,10
(COOH):	24 mval/kg
DEG:	0,8%
Indice de color:	2
Estabilidad térmica:	buena

Ejemplo 3. Se procedió como en el ejemplo 1, siendo sustituído el hipofosfito de magnesio por 0,006 g. de hipofosfito de manganeso. El producto obtenido en este caso tenía los siguientes valores característicos.

ηred:	1,01
/COOH/:	27 mval/kg
DEG:	0,9%
Indice de color:	4
Estabilidad térmida:	buena

Ejemplo 4. Se procedió como en el ejemplo 1, siendo sustituído el hipofosfito de magnesio por 0,006 g. de hipofosfito de potasio. El producto obtenido en este caso tenía los siguientes valores característicos:

ηred:	1,07
/COOH/:	31 mval/kg
DEG:	1,0%
Indice de color:	3
Estabilidad térmica:	buena

Ejemplo 5. Se procedió como en el ejemplo 1, siendo sustituídos tanto el acetato de zinc como el

hipofosfito de magnesio por 0,008 g. en total de hipofosfito de zinc. El tiempo de transesterificación fué aquí también de dos horas. El producto así obtenido tenía los siguientes valores característicos:

ηred:	1,12
/COOH/:	30 mval/kg
DEG:	1,0%
Indice de color:	4
Estabilidad térmica:	buena

Ejemplo 6. Se procedió como en el ejemplo 1, siendo sustituído el hipofosfito de magnesio por 0,012 g. de ester dimetílico del ácido 5-hidroxiisoftálico. El producto así obtenido tenía los siguientes valores característicos:

ηred:	0,985
/COOH/:	25 mval/kg
DEG:	no se determinó
Indice de color:	4
Estabilidad térmica:	buena

Ejemplo 7. Se procedió como en el ejemplo 1, siendo sustituído el hipofosfito de magnesio por 0,010 g. de ester dimetílico del ácido 2,5-dihidroxitereftálico. El producto así obtenido tenía los siguientes valores característicos:

ηred:	0,990
/COOH/:	30 mval/kg
DEG:	no se determinó
Indice de color:	3
Estabilidad térmica:	buena

Cuando se repitió el ensayo con 0,006 ó 0,015 g. de ester dimetílico del ácido 2,5-dihidroxiisoftálico, los índices de color fueron de 5 ó 2 respectivamente.

Ejemplo 8. Se procedió como enél ejemplo 1, siendo sustituído el hipofosfito de magnesio por ftalimida en las siguientes cantidades:

a) 0,006 g; b) 0,009 g; c) 0,012 g.

Los productos así obtenidos tenían los siguientes valores característicos:

	a)	b)	c)
η_{red}:	1,105	1,180	1,150
/COOH/:	26	30	28
DEG:	0,8	1,0	0,8
Indice de color:	4	3	5
Estabilidad térmica:	buena	buena	buena

Ejemplo 9. Se procedió como en el ejemplo 1, siendo sustituído el hipofosfito de magnesio por carbazol en las siguientes cantidades:

a) 0,006 g; b) 0,009 g; c) 0,012 g.

Los productos así obtenidos tenían los siguientes valores característicos:

	a)	b)	c)
η_{red}:	1,104	1,099	1,078
/COOH/:	24	30	28
DEG:	0,5	0,8	0,6
Indice de color:	3	5	5
Estabilidad térmica:	buena	buena	buena

En los ensayos indicados, el tiempo de reacción fué mantenido por encima de 4 horas a 270ºC y un vacío inferior a 0,5 Torr, a causa de que las coloraciones causadas por el titanio resultan tanto más claras cuanto más

largo se mantiene el tiempo de reacción. Sin embargo, como la finalidad del invento consiste en eliminar la coloración producida por los catalizadores de titanio, independientemente de las posibilidades de aparatos que se presentan en cada caso, se contó con los tiempos de reacción prolongados y también con las condiciones más desfavorables que se pueden esperar en la práctica.

Entonces, se repitió el ejemplo 8a), y se acortó el tiempo durante el que la temperatura era de 270ºC y el vacío era inferior a 0,5 Torr, desde 4 horas hasta 3 horas. El producto obtenido después de esto mostró un índice de color de 1-2, mientras que el valor de η red era de 0,980, y estaba por lo tanto todavía considerablemente por encima del valor que se considera para la fabricación de fibras, y que se encuentra en aproximadamente 0,75.

Seguidamente, se repitió el ensayo reduciendo la cantidad utilizada de titanato de butilo hasta 0,005 g., y prolongando de nuevo hasta 4 horas el punto final de la reacción de policondensación, caracterizada arriba con más detalle. El producto así obtenido poseía también un índice de color de 1-2 mientras que se determinó un valor de η red de 0,77.

Aunque en los ejemplos indicados se empleó solo titanato de butilo, son utilizables de igual forma compuestos de titahio, tales como titanatos de alcohilo y arilo, así como sus productos de hidrólisis parcial, es decir los titanatos polímeros, sales de titanio de ácidos carboxílicos, halogenuros de titanio y otros compuestos, siempre que sean solubles en la mezcla de reacción, ya que en todos los casos se forman primeramente los corres-

pondientes titanatos de hidroxialcohilo a partir de tales compuestos teniendo en consideración las condiciones que reinan en la mezcla de reacción, cuyos titanatos de hidroxialcohilo deberían estar presentes prácticamente sólos en el momento en que comienza la reacción de policondensación. Según ello, el procedimiento del invento no se limita a la utilización de titanato de butilo como compuesto catalíticamente activo, sino que se extiende también a todos los compuestos solubles de titanio que pertenecen al estado conocido de la técnica, ya que su actividad catalítica, así como su propiedad de colorear los polímeros fabricados con ellos, coinciden unas con otras en una primera aproximación.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en República Federal Alemana, con fecha 20 de Octubre de 1.966, bajo el Nº D 51369 IVd/39c se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobren Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Procedimiento para la preparación de politereftalatos de alcohileno a partir de tereftalatos de dialcohilo y glicoles en presencia de catalizadores de transesterificación de por si conocidos, eventualmente

estabilizadores, así como catalizadores de policondensación que contienen titanio, solubles en la mezcla de reacción, también de por si conocidos, caracterizado por una adición adicional de cantidades catalíticas de hipofosfitos, ácidos hidroxiisoftálicos, ácidos hidroxitereftálicos o sus ésteres, imidas de ácidos dicarboxílicos o carbazol.

2.- Procedimiento para la preparación de politereftalatos de alcohileno.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

La presente memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11 OCT. 196

P.A.

Alberto de Elzaburu
Agente de la Propiedad Industrial

345968

MCC.
21.9.1967