



SECCION DE INVENTIONES  
CLASIFICACION  
CLASE C-08  
SUBCLASE G

PATENTE DE INVENCIÓN

*Memoria Descriptiva*

sobre:

**373886**

PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE POLIMEROS DE LA SERIE  
POLIESTER.

*Solicitante:* SNIA VISCOSA SOCIETA' NAZIONALE INDUSTRIA  
VISCOSA  
APPLICAZIONI, S.p.A., entidad italiana, residente  
en Via Montebello, 18, MILAN, Italia.

373386



5. La presente invención se relaciona con un método de producción de polímeros de la serie poliéster, particularmente, tereftalatos de polialquileno o poliésteres consistentes principalmente en los tereftalatos polialquilénicos u oxibenzoatos polialquilénicos o poliéster-éteres consistentes principalmente en los oxibenzoatos polialquilénicos.

10. Con relación al catalizador para la poli-condensación en la producción de polímeros de la serie poliéster, se han propuesto hasta ahora un gran número de compuestos, por ejemplo compuestos de antimonio solubles en el sistema de reacción, descritos en la solicitud de patente japonesa nº 8594/56, compuestos de cobalto descritos en las solicitudes de patentes japonesas nos. 4146/56; 8595/56; 6392/57 y 12797/61 y compuestos de titanio descritos en las solicitudes de patentes japonesas nos. 6795/61; 17396/62; 1360/66 y 1632/68.

20. Sin embargo, se ha observado después de exámenes minuciosos que estos catalizadores conocidos no son siempre satisfactorios en vista del tono cromático y propiedades físicas de los resultantes polímeros o del efecto de acelerar la reacción de policondensación de los catalizadores.

25. Los inventores han efectuados unas minuciosas y variadas investigaciones sobre otros catalizadores perfeccionados para la reacción de policondensación y han hallado un método de producción comercial

373886 -2-



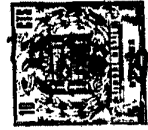
de polímeros de la serie poliéster no decolorados, dotados de excelente tono cromático y de propiedades físicas, de una manera fácil y económica. Como resultado de ello, se ha realizado la presente invención.

5. Es decir, esta invención consiste en un método de producción de tereftalatos polialquilénicos, oxibenzoatos polialquilénicos o poliésteres o poliéster-éteres consistentes principalmente en los polímeros anteriormente descritos, caracterizado porque se usan antimonio y titanio metálicos conjuntamente como catalizador para la reacción de policondensación.

10. Es ya un hecho bien sabido que el antimonio metálico es eficaz como catalizador para la policondensación en la producción de polímeros de la serie poliéster. Sin embargo, el tono cromático de los polímeros obtenidos mediante el uso de antimonio metálico es gris ligeramente amarillento. Además, el antimonio metálico no puede acelerar la reacción de policondensación tan eficazmente como el trióxido de antimonio ampliamente usado como catalizador típico para la reacción de policondensación. Sin embargo, se ha observado que usando antimonio metálico junto con una pequeña proporción de titanio metálico, pueden obtenerse polímeros dotados de excelente tono cromático sin decolorarse y con perfeccionadas propiedades físicas, acelerándose considerablemente la reacción de policondensación.

El catalizador de acuerdo con la inven-

373886



1970

ción es superior en todos los efectos deseados al trióxido de antimonio, que es un típico catalizador de policondensación.

5. En la presente invención, la proporción de antimonio metálico a añadir es preferiblemente del 0,001 al 0,1% y particularmente del 0,01 al 0,05%, basado en el peso del polímero resultante.

10. La proporción de titanio metálico a añadir es preferiblemente del 0,0005 al 0,05% y particularmente del 0,001 al 0,01%, basado en el peso del resultante polímero.

15. Cuando la proporción de antimonio metálico a añadir es inferior al 0,001%, basado en el polímero resultante, la acción catalítica es insuficiente, mientras que, cuando la proporción es superior al 0,1%, el polímero resultante puede ser decolorado. Cuando la proporción de titanio metálico a añadir es inferior al 0,0005%, basado en el peso del polímero resultante, el tono cromático de éste no puede mejorarse y la reacción de policondesación no puede acelerarse, mientras que, cuando la proporción es superior al 0,05%, el polímero resultante es decolorado en gris azulado.

20. Cuando se añade titanio metálico a antimonio metálico en una relación en peso no superior al 50%, el efecto sinérgico causado por la adición de titanio metálico aumenta correspondientemente a la proporción de titanio metálico añadido, pero la adi-

373886



ción de mas del 50% apenas incrementa el efecto sinérgico.

5. Considerando el efecto catalítico y el efecto antidecolorante del antimonio metálico y del titanio metálico, la proporción total de antimonio y titanio metálicos a añadir será preferiblemente del 0,01 al 0,05%, basado en el peso del polímero resultante.

10. En la presente invención, el catalizador puede añadirse al sistema de reacción en la primera etapa, es decir, en la reacción de esterificación o reacción de intercambio de ésteres, o en la segunda etapa, es decir, en la reacción de policondensación. Sin embargo, es preferible añadir el catalizador antes de la reacción de policondensación. El antimonio y titanio metálicos pueden usarse en forma de una mezcla previamente preparada o bien pueden añadirse directamente al sistema de reacción, respectivamente.

15. El antimonio y el titanio metálicos se usan generalmente después de dispersarse en etilenglicol separadamente, o después de mezclarse y dispersarse en etilenglicol.

20.

25. Cuando se usan catalizadores insolubles en el sistema de reacción, como en el caso de la presente invención, es deseable que el catalizador se forme en polvos divididos tan finamente como sea posible, al objeto de incrementar el área de contacto o dispersarlos homogéneamente en el sistema de reacción, pero la invención no se limita siempre a la forma y tamaño de



373886

partículas del antimonio y titanio metálicos.

- Los polímeros de la serie poliéster aplicables al método de la presente invención incluyen poliésteres de ácidos dicarboxílicos o sus derivados y compuestos dihidroxilos o sus derivados y poliéster-éteres de ácidos oxicarboxílicos o sus derivados y poliésteres o poliéster-éteres que contienen otros compuestos dotados de grupos funcionales formadores de ésteres u otros aditivos, por ejemplo tereftalatos polialquilénicos, tales como tereftalato polietilénico, tereftalato polipropilénico, tereftalato politetrametilénico, tereftalato polihexametilénico, etc.; oxibenzoatos polialquilénicos, tales como oxibenzoato polietilénico, oxibenzoato polipropilénico, oxibenzoato politetrametilénico, oxibenzoato polihexametilénico, etc.; poliésteres modificados o poliéster-éteres modificados, obtenidos mediante copolicondensación de más del 75% molar de los polímeros anteriormente descritos con menos del 25% molar de otros componentes que tengan por lo menos un grupo funcional formador de ésteres.

- Dichos poliésteres o poliéster-éteres modificados incluyen a los poliésteres o poliéster-éteres copolicondensados con, por lo menos, uno de los dioles alifáticos (excluyendo al alquilenglicol de un componente principal del citado tereftalato polialquilénico), tales como etilenglicol, propilenglicol, tetrametilenglicol, pentametilenglicol, hexametilenglicol, etc.;



-6-

373886

- polietilenglicoles, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, etc.; dioles aromáticos, tales como catecol, resorcinol, hidroquinona, etc.; dioles alicíclicos, tales como ciclohexanodimetanol, ciclohexano diol, etc.; ácidos dicarboxílicos alifáticos, tales como ácido adípico, ácido sebácico, ácido decano-dicarboxílico, etc.; ácidos dicarboxílicos aromáticos, tales como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido sódico-sulfoisoftálico, ácido sódico-sulfotereftálico, ácido naftaleno-dicarboxílico, etc.; ácidos dicarboxílicos alicíclicos, tales como ácido hexahidroisoftálico, ácido hexahidrotereftálico, etc.; ácidos hidroxicarboxílicos, tales como ácido hidroxibenzoico, ácido hidroxietoxibenzoico, etc.; y derivados funcionales de ellos.
- 5.
- 10.
- 15.

- La presencia de óxido de titanio como deslustrante, pigmento, colorante, agente abrillantador fluorescente y otros aditivos generalmente usados en los poliésteres no tienen ninguna influencia sobre el método de la invención.
- 20.

Los siguientes ejemplos se ofrecen para ilustrar la invención y no pretenden limitar el ámbito de la misma en modo alguno.

- Salvo indicación en contrario, las partes indicadas en los ejemplos son en peso.
- 25.

La viscosidad del polímero se muestra por una viscosidad intrínseca en un disolvente mezclado de tetracloruro de etano/fenol (40/60 en peso) a 25°C,

373886



mostrándose mediante la siguiente fórmula:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{n_r - 1}{C}$$

en la que  $n_r$  representa la viscosidad relativa a la concentración del polímero de C(gr)/100 cm<sup>3</sup>.

- 5. El número de grupo carboxilo se muestra por la unidad de equivalente de grupo carboxilo/10<sup>6</sup> g de polímero mediante titulación del polímero en alcohol bencílico con hidróxido potásico.

- 10. El punto de fusión se mide mediante un aparato del tipo de placa caliente (fabricado por Yanagimoto Co.) provisto de vidrio amplificador, y se muestra por la temperatura cuando se ha fundido la mitad de la muestra.

Ejemplo 1 -

- 15. En un pequeño autoclave de acero inoxidable se cargaron 1000 partes de tereftalato dimetílico, 700 partes de etilenglicol, 0,20 partes de acetato de cinc (dihidrato), 0,35 partes de fosfato trietílico y varias proporciones de polvo de antimonio metálico
- 20. (tamaño medio de partículas, 1 micra aproximadamente) y polvo de titanio metálico (tamaño medio de partículas, 2 micras aproximadamente) como catalizador de policondensación y luego se selló y calentó el autoclave mientras se introducía una pequeña proporción de
- 25. nitrógeno gaseoso en el mismo.

Cuando la temperatura alcanzó los 170°C, se inició la agitación (velocidad de agitación, 60 rpm).

373886



La mezcla resultante se calentó a una temperatura de 170 a 220°C durante 6 horas para efectuar una reacción de intercambio de ésteres mientras se destilaba continuamente el metanol resultante del sistema, elevándose seguidamente la temperatura a 280°C en un período de 30 minutos. Luego se accionó una bomba de vacío mientras se introducía una pequeñísima cantidad de nitrógeno gaseoso en el autoclave para reducir la presión en el mismo a un vacío de 0,3 mm Hg en 1 hora (a este punto se hace referencia por punto inicial de la reacción de policondensación).

Además, en tal estado se continuó la reacción de policondensación y, cuando la viscosidad del producto de reacción alcanzó un valor deseado, se interrumpió la agitación y asimismo se interrumpió el funcionamiento de la bomba de vacío para terminar la reacción.

El producto de la reacción fue descargado del fondo del autoclave bajo una presión de nitrógeno gaseoso, enfriado y luego cortado en pequeñas virutas.

A efectos de comparación, los experimentos se efectuaron con relación a los casos en que se usó una cantidad óptima de trióxido de antimonio y se emplearon exclusivamente varias cantidades de antimonio metálico. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla I.



373886

Cantidad de antimonio (% en peso/polímero)	Cantidad de titanio (% en peso/polímero)	% relación de mezcla de mezcla (titanio/antimonio)	Tiempo de policondensación (horas)	Viscosidad intrínseca
0,0007	0,0007	100	7 3/4	0,61
"	0,0035	500	7 1/2	0,63
0,0010	0	0	8	0,68
"	0,0005	50	5 5/6	0,72
"	0,0010	100	5 3/4	0,71
0,0100	0	0	6	0,70
"	0,0003	3	5 3/4	0,71
"	0,0010	10	4 2/3	0,73
0,0300	0,0010	0	5 3/4	0,71
"	0,0010	3	4	0,74
"	0,0150	50	3 3/4	0,73
"	0,0210	70	3 3/4	0,74
0,0500	0	0	5 1/6	0,70
"	0,0100	20	3 1/2	0,73
"	0,0500	100	3 1/2	0,72
0,1000	0	0	4 3/4	0,72
"	0,0100	10	3 1/3	0,73
"	0,0500	50	3	0,74
0,1500	0	0	4 3/4	0,73
"	0,0500	33	4	0,72
"	0,1500	100	3 3/4	0,74

(Muestra de control)  
 Trióxido de antimonio (proporción de adición: 0,0300% en peso/polímero)

5  
 0,66

Nota: Tono cromático del polímero

A: Incoloro (A': grado medio entre A y B)  
 B: Ligeramente decolorado (B': Grado medio entre B y C)  
 C: Claramente decolorado (C': decolorado mas que C).

POOR QUALITY

-g- Bis



373886

Número de grupo carbóxilo (equivalente/100 g polímero)	Punto de fusión (°C)	Tono cromático del polímero
20,2	259,0	Ligeramente amarillo (B)
19,5	259,5	" (B)
17,8	260,5	" (B)
15,8	262,0	Sustancialmente incoloro (A')
15,0	261,7	" (A')
18,9	261,0	" (A')
18,5	260,8	" (A')
13,8	262,2	Incoloro (A)
19,0	261,5	Sustancialmente incoloro (A')
13,5	262,7	Incoloro (A)
14,2	262,2	Incoloro (A)
15,0	262,5	Sustancialmente incoloro (A')
17,3	260,8	" (A')
14,0	262,0	" (A')
15,5	261,7	Ligeramente gris (B)
17,5	262,0	Gris ligeramente amarillento (B)
16,8	262,0	" (B)
15,2	262,3	Verde ligeramente amarillento (B')
18,3	261,8	Gris amarillento (C')
15,0	261,2	Gris amarillento claro (C)
16,1	262,0	Verde amarillento claro (C')
26,3	259,0	Amarillo claro (C)



Ejemplo 2 -

373886

5. En el mismo recipiente de reacción descrito en el ejemplo 1, se cargaron 900 partes de tereftalato dimetílico, 100 partes de isoftalato dimetílico, 700 partes de etilenglicol, 0,20 partes de acetato de cinc (dihidrato) y 0,28 partes de fosfito trifenílico y se efectuó una reacción de intercambio de ésteres bajo las mismas condiciones descritas en el ejemplo 1.
10. Se mezclaron previamente del 0,001 al 0,1% en peso (basado en el polímero) de polvo de antimonio metálico (tamaño medio de partículas: 3 micras aproximadamente) y del 0,0005 al 0,05% en peso (basado en el polímero) de polvo de titanio metálico (tamaño medio de partículas: 1,5 micras aproximadamente) y la mezcla resultante se añadió al producto de reacción de intercambio de ésteres anteriormente mencionado, efectuándose luego la reacción de policondensación de la manera descrita en el ejemplo 1.
15. A efectos de comparación, el experimento se efectuó con relación al caso de usar un 0,03% en peso (basado en el polímero) de trióxido de antimonio, catalizador típico para la policondensación.
20. Los resultados obtenidos fueron sustancialmente los mismos del ejemplo 1. Al usar del 0,01 al 0,05% en peso (por polímero) de polvo de antimonio metálico, junto con el 0,001 al 0,01% en peso de polvo de titanio metálico, el tiempo de policondensación
- 25.



-11-

373886

fue de 4,5 a 3,5 horas. El polímero obtenido tenía una viscosidad intrínseca de 0,71 a 0,74, un número de grupo carboxilo de 15 a 17 y un punto de fusión de 237 a 238°C, siendo el tono cromático muy excelente (incoloro o sustancialmente incoloro).

5.

Quando las proporciones del antimonio metálico y del titanio metálico añadidas se encuentran fuera de los valores preferidos anteriormente descritos, la aceleración de la reacción de policondensación y el tono cromático del polímero son insuficientes, pero es prácticamente posible usar los niveles anteriormente descritos.

10.

En el experimento en que se usó trióxido de antimonio por comparación, el tiempo de policondensación fue de 5 - 1/6 horas y el polímero obtenido tenía una viscosidad intrínseca de 0,63, un número de grupo carboxilo de 23,5 y un punto de fusión de 236°C, siendo el tono cromático verde amarillento claro.

15.

Ejemplo 3 -

20.

En el mismo recipiente de reacción usado en el ejemplo 1, se cargaron 1000 partes de p-(beta-hidroxietoxi)benzoato metílico, 0,20 partes de acetato de cinc, 0,17 partes de fosfato trietílico, un 0,03% en peso (basado en el polímero) de polvo de antimonio metálico (menos de 300 mallas) y un 0,003% en peso (basado en el polímero) de polvo de titanio metálico (menos de 300 mallas).

25.

El gas contenido en el recipiente de

37388616 FEB 1950



reacción fue sustituido por nitrógeno gaseoso y la mezcla de reacción se calentó a 190°C rápidamente, mientras se introducía nitrógeno gaseoso. Veinte minutos después de alcanzar la temperatura los 190°C.

5. se inició la agitación y se elevó gradualmente la temperatura en un período de 3 horas a 230°C y se destiló la cantidad sustancialmente teórica del metanol resultante.

- Además, se elevó la temperatura a 260°C
10. y se redujo la presión a un vacío de 0,3 mm Hg y luego se efectuó la reacción de policondensación mientras se agitaba, hasta que la viscosidad del producto de reacción alcanzó un valor deseado.

- El polímero poliéster-éter obtenido tenía
15. una viscosidad intrínseca de 0,60, un número de grupo carboxilo de 16 y un punto de fusión de 221°C, siendo el tono cromático sustancialmente incoloro y el tiempo de policondensación de 3-3/4 horas.

- A efectos de comparación, se efectuó la
20. policondensación con relación al caso de usar trióxido de antimonio como catalizador para la policondensación, pero el polímero obtenido tenía una viscosidad intrínseca de 0,58, un número de grupo carboxilo de 20,5 y un punto de fusión de 220°C, siendo el tono
25. cromático verde amarillento claro y el tiempo de policondensación de 5 horas.



- Describe suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.
5. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en el Japón con el número y fecha siguiente: 86218/68 de 25 de noviembre de 1.968, accogiéndose 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 solicite una Patente de Inven-
10. ción por 20 años, sobre: PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE POLIMEROS DE LA SERIE POLIESTER; caracterizándose por lo siguiente:
- 15.

- 1.- Procedimiento de producción de polímeros de la serie poliéster, especialmente tereftalato polialquilénico, oxibenzoato polialquilénico o poliéster o poliéster-éter consistente principalmente en el tereftalato polialquilénico u oxibenzoato polialquilénico, caracterizado porque la reacción de policondensación se realiza en presencia de antimonio y titanio metálicos conjuntamente, como catalizador.
- 20.
- 25.

2.- Procedimiento de producción de polímeros de la serie poliéster; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.



373886

Este Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina  
por una sola cara.

Madrid, 16 FEB. 1970

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

GOMEZ VILLO Y MODEY  
c. l. Firmado: F. Hernández Ruiz