

410915



410915 PATENTE DE INVENCION
DT 3778.

Int. Cl.: C 08 G

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE POLIESTERES.--

Solicitante: RHONE-POULENC-TEXTILE, entidad francesa, residente en
21, rue Jean Goujon, 75-París 8ème, Francia.--

Los poliésteres sintéticos, procedentes de diácidos y de dioles, y aptos para transformarse en productos textiles son bien conocidos.

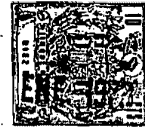
Entre ellos, los más corrientes se obtienen a partir de diácidos aromáticos y de un diol de fórmula $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-$

5.

410915

- 2 -

24



-OH en la que n es un número entero comprendido entre 2 y 10.

5. Uno de los modos de obtención de estos poliésteres comprende la transesterificación entre un éster de alquilo del diácido y un diol, que conduce a un diéster de bis(ω)-hidroxialquilo, esto en presencia de un catalizador apropiado. Este diéster se calienta a continuación bajo vacío en presencia de un catalizador de policondensación para conducir al poliéster eliminándose el diol en exceso.

10. Un procedimiento de este tipo presenta ciertos inconvenientes:

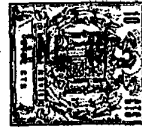
15. - utilización de una cantidad elevada de diol, en general al menos dos moles por mol de éster del diácido, de donde se necesita disponer de un reactor de volumen importante al comienzo, de una potencia calorífica elevada, necesidad igualmente de reciclar el exceso de diol formado en el transcurso de la reacción de policondensación con todo el gasto de energía que ello implica.

20. - necesidad de tener que recurrir a un catalizador de transesterificación, generalmente una sal metálica tal como el acetato de cinc, de manganeso, de calcio o de cobalto ..., el cual induce además frecuentemente coloraciones parásitas o reacciones de degradación durante la utilización ulterior del polímero,

25. - reacciones secundarias debidas a la deshidratación del diol, tanto más importantes cuanto más elevada sea la relación molar,

- necesidad de tener que recurrir a un segundo catalizador durante la propia policondensación: derivados del antimonio, litargirio, etc.

30. Una variante conocida es aquella en la que se reem-



plaza el catalizador de policondensación mineral habitual por la trietanolamina, introducida en una cantidad muy pequeña, lo que conduce a polímeros incoloros (Patente Francesa 1.490.477).

5. Otra variante conocida de este procedimiento consiste en utilizar un solo y mismo catalizador para las reacciones de transesterificación y de policondensación, tal como un derivado orgánico del titanio del tipo $Ti_xO_{2x} + 2R_y$ por ejemplo, siendo R un radical cualquiera mono o polivalente (Patente Francesa 1.153.698).

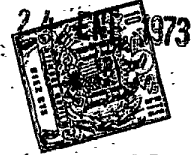
10. En este último caso, la relación molar diol/éster del diácido aromático puede ser fuertemente disminuida, comenzando la reacción de policondensación mucho antes del final del intercambio de los alcoholes. Relaciones molares próximas a la unidad pueden utilizarse, lo que representa evidentemente una ventaja económica importante.

15. Desgraciadamente, según este procedimiento, no es posible "bloquear" el catalizador de intercambio como se hacía habitualmente para las sales metálicas con un compuesto del fósforo puesto que este bloqueo entrañaría evidentemente un frenado o incluso una inhibición de la propia reacción de policondensación.

20. Por tanto es necesario dejar libre el catalizador orgánico titánico a lo largo de todo el encadenamiento reaccional: transesterificación-policondensación.

25. En razón de la ausencia del agente de bloqueo, los polímeros obtenidos presentan una estabilidad térmica extremadamente mala. Durante la colada del contenido del autoclave, se ha observado una importante caída de viscosidad entre el comienzo y el final, lo que conduce a un polímero hetero-
- 30.

410915



géneo. Además, el secado y la refusión, indispensables para el conformado ulterior, provocan una fuerte degradación, y por tanto conduce a propiedades mecánicas fuertemente disminuidas sobre el artículo terminado.

5. La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación, en presencia de un derivado órgano titánico, de poliésteres y copoliésteres a base de diácidos aromáticos y de dioles de condensación en carbono de al menos 3, por transesterificación entre un éster de alquilo del o de los diácidos aromáticos y el o los dioles, y a continuación policondensación, caracterizado por la adición, en el estadio de la policondensación, de 0,001 a 1 % en peso con relación al polímero a formar, de una amina no volátil.

10. La presencia de tal amina permite una disminución de la duración del ciclo transesterificación-policondensación, quedando fuertemente inhibidas las reacciones habituales de degradación concurrentes, durante la elaboración del polímero, juega el papel de un protector muy eficaz frente a la degradación provocada por el derivado orgánico del titanio; este puede elegirse entre los titanatos, ortotitanatos, o polititanatos de alquilo.

15. Como amina no volátil de temperatura de ebullición superior a 200°C bajo presión normal, utilizable según la presente invención, se puede citar, por ejemplo, la trietanolamina, la triocetilamina, la tribencilamina, la bencildietanolamina.

20. El procedimiento según la presente invención puede realizarse en presencia de un agente de ramificación polifuncional o de un adyuvante tal como un agente de matificación como el óxido de titanio o de coloración como pigmentos o co-

30.

410913



lorantes sin salirse del ámbito de la invención.

5. Los poliésteres así preparados presentan una gran homogeneidad de la viscosidad en estado fundido. Contrariamente al politereftalato de etilen glicol en el que la formación de productos aldehídicos conduce a coloraciones parásitas en presencia de una amina, las características colorimétricas de tales polímeros son excelentes debido a la disminución de las duraciones de policondensación. No se ha observado ninguna degradación en el secado y en la refusión durante su utilización; como consecuencia, las propiedades mecánicas, la resistencia al calor, a la oxidación y a la hidrólisis de los productos obtenidos son elevadas.
- 10.

Las condiciones generales de preparación son las siguientes:

15. En un autoclave de acero inoxidable provisto de una agitación y de dispositivos de puesta bajo vacío y de regulación, se introduce el o los diésteres del o de los diácidos, el o los dioles y el catalizador; la temperatura se eleva progresivamente, hasta el final del intercambio de los alcoholes; cuando esta fase operatoria ha terminado,
20. se introduce la amina no volátil en una proporción tal que su concentración esté comprendida entre 0,001 y 1 % en peso, es decir entre 10 y 10.000 partes por millón (ppm) en el polímero final; más particularmente, esta amina puede disolverse en el diol que contiene eventualmente óxido de titanio en suspensión. La policondensación se prosigue a continuación bajo un vacío del orden del torr, elevándose progresivamente la temperatura hasta un valor que puede estar comprendido entre 250°C y 300°C. Cuando la viscosidad en
25. estado fundido del polímero ha alcanzado el valor buscado,
- 30.



24 FEB 1973

410915

éste se cuele en agua, se granula y se seca.

Los ejemplos siguientes, en los que las partes están expresadas en peso, están dados a título indicativo, pero de ningún modo limitativo, para ilustrar la invención.

5. En estos ejemplos:

- la viscosidad en estado fundido del polímero (VF) expresada en poises, está determinada en el plastómetro de extrusión Davenport,

10. - el índice de viscosidad (IV), igual a $1000(\eta_r - 1/C)$, está medido a 25°C sobre una solución al 1 % en peso por volumen, de polímero en o-clorofenol, la concentración (C) está expresada en g/l,

15. - la aptitud a la degradación del polímero se evalúa por medida de la viscosidad en estado fundido antes (VF₁) y después (VF₂) de un tratamiento bajo nitrógeno durante 30 mn, a una temperatura de 250°C y 260°C según el polímero, de donde $\Delta VF = VF_1 - VF_2$,

20. - la determinación del número de grupos terminales -COOH por tonelada de polímero (GT) se hace por valoración colorimétrica,

25. - la luminancia (Y %) y el índice de amarillo (IJ) se miden sobre un fotocolorímetro Elrepho (Zeiss) según el método expuesto en la segunda edición de Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology (John Wiley, 1964), Vol. 5, p. 802 a 805.

EJEMPLO 1

30. En un primer ensayo, se cargan simultáneamente en el autoclave 2910 partes de tereftalato de dimetilo, 1530 partes de butano diol-1,4 y 0,66 partes de ortotitanato de trietanolamina.

410915



5. El intercambio de los alcoholes comienza a 160°C; simultáneamente a la destilación del metanol, al cabo de una hora, la presión se disminuye progresivamente hasta 300 torrs en cincuenta minutos y se mantiene una hora a este valor; la temperatura de la masa es entonces de 220°C. Se añaden, tras haber eliminado el vacío con nitrógeno, 66 partes de una suspensión butanodiólica de TiO₂ al 30 % en peso, que contiene 0,66 partes de ortotitanato de trietanolamina. La presión se restablece rápidamente a 300 torrs. Un vacío de 10. 0,5 torr se aplica entonces en 45 mn mientras que la masa se lleva a 260°C. La policondensación se prosigue durante 1 h 30 y a continuación se cuele el polímero.

15. En un segundo estadio, realizado según el mismo procedimiento, la suspensión butano diólica de TiO₂ contiene no solamente el óxido de titanio y la segunda fracción del catalizador de policondensación, sino 1,65 partes de bencildietanolamina, cantidad que corresponde a 500 ppm con relación al polímero.

20. La tabla siguiente dá los valores de viscosidad en estado fundido de estos dos polímeros y muestra que el valor inicial del ensayo 2 es superior al del ensayo 1 y que la degradación en estado fundido de este último ensayo es muy superior.

25.

Nº ensayo	VF ₁ (a 260°C)	VF ₂ (trás tratamiento térmico a 260°C)	ΔVF
1	3 160	2 300	860
2	3 650	3 500	150 ●

30.

EJEMPLOS 2, 3, 4

5. En un ensayo testigo, se cargan simultáneamente en el autoclave 2910 partes de tereftalato de dimetilo, 1530 partes de butano diol-1,4 y 0,66 partes de ortotitanato de trietanolamina. El intercambio de los alcoholes comienza a 160°C; simultáneamente a la destilación del metanol, al cabo de una hora, la presión se disminuye progresivamente hasta 300 torrs en cincuenta minutos y se mantiene una hora a este valor; la temperatura de la masa es entonces de 220°C. Se añaden, tras haber eliminado el vacío con nitrógeno, 66 partes de una suspensión butanodiólica de TiO_2 al 20 % en peso que contiene 0,66 partes de ortotitanato de trietanolamina. La presión se restablece rápidamente a 300 torrs, y a continuación se aplica progresivamente un vacío de 0,5 torr en 45 mn; la policondensación se prosigue hasta que la potencia absorbida por la agitación esté en su máximo. La colada dura aproximadamente 50 mn.

En los ejemplos, la trietanolamina se introduce en la suspensión butanodiólica a grados variables.

20. Los resultados obtenidos están consignados en la tabla siguiente:

Ejemplo	Grado de trietanolamina en ppm/polímero	Vf_1	Vf_2	GT -COOH	Y %	IJ
25. Testigo	0	4 450	3 820	53	73,7	18
2	100	6 150	4 960	50	72,6	20
3	200	6 450	5 460	46	70,4	23
4	500	7 100	6 500	43	73,9	15

30. Vf_1 representa la viscosidad en poises del polímero a 260°C



tras cinco minutos de colada.

Vf_2 representa la viscosidad en poises del polímero a 260°C tras cuarenta y cinco minutos de colada.

5. El examen de los valores de esta tabla muestra que la resistencia del polímero a la degradación aumenta con la cantidad de trietanolamina introducida.

EJEMPLO 5

10. En un primer ensayo, se introducen en un autoclave 29.100 partes de tereftalato de dimetilo, 15.300 partes de butanodiol-1,4 y 6,6 partes de ortotitanato de trietanolamina, el intercambio de los alcoholes comienza a 160°C, al cabo de dos horas y quince minutos ha destilado la teoría en metanol. La temperatura de la masa alcanza 245°C. Se añaden entonces 660 partes de una suspensión butanodiólica de óxido de titanio al 20 % en peso y 6,6 partes de ortotitanato de trietanolamina. La presión se disminuye en cuarenta minutos, hasta un torr, mientras que la masa se lleva a 260°C. La policondensación se prosigue cincuenta y cinco minutos a esta temperatura. El polímero se cuele a continuación.

15. En un segundo ensayo, la suspensión butanodiólica contiene además 33 partes de trioctilamina.

20. Las características de los dos polímeros obtenidos están dadas en la tabla siguiente:

25. N° ensayo	$Vf_1(260^\circ C)$	IV
1	3 600	117
2	4 200	120,5

EJEMPLO 6

30. Se introducen en un autoclave 1940 partes de tereft-



5. talato de dimetilo, 1298 partes de hexanodiol-1,6, 2 partes de polititanato de butilo; el intercambio de los alcoholes comienza a 148°C y la teoría en metanol se destila en 1 h 30 aproximadamente, la temperatura de la masa es entonces de 240°C. Un vacío de 0,2 torr se aplica en 20 mn mientras que la masa se lleva a 265°C. La policondensación se prosigue durante dos horas treinta minutos y a continuación el polímero se cuele en agua.

10. Este polímero sirve de testigo para un segundo ensayo, realizado en las mismas condiciones pero para el cual se han añadido, a la temperatura de 220°C, 2,5 partes de trietanolamina; estos dos polímeros tienen las características siguientes:

15. Ensayo	VF ₁ (250°C)	Color
Testigo	1 660	Blanco, blancuzco
ej. 6	2 220	Blanco, violáceo

20. EjemPlo 7

25. En un autoclave, se cargan simultáneamente 23.280 partes de tereftalato de dimetilo, 5.820 partes de isoftalato de dimetilo, 15.300 partes de butanodiol-1,4 y 6,6 partes de ortotitanato de trietanolamina. El intercambio de los alcoholes comienza hacia 165°C. Tras dos horas quince minutos, la teoría de metanol ha destilado, la temperatura en masa alcanza 245°C. Se añaden entonces 660 partes de una suspensión butanodiólica de TiO₂ al 20 % en peso y 6,6 partes de ortotitanato de trietanolamina, la presión se disminuye en cuarenta minutos hasta 1 torr, mientras que la masa se
- 30.

410915

- 11 -



1973

lleva a 260°C. La policondensación se prosigue cincuenta minutos a esta temperatura. El polímero se cuela a continuación.

5. Otro ensayo se realiza paralelamente, en el que la suspensión butanodiólica contiene, además del óxido de titanio y del ortotitanato de trietanolamina, 33 partes de tricetilamina.

Las propiedades de los polímeros obtenidos son las siguientes:

10.

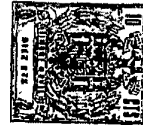
Ensayo	VP ₁ (260°C)	IV
Testigo	3 400	116
ej. 7	3 700	120

15.

N O T A

20. 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 24 de Enero de 1.972, bajo el número 72/02493; acogiéndose 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 FABRICACION DE POLIESTERES; caracterizándose por lo siguiente:
- 25.
- 30.

Res



24 ENE. 1973

5. 1.- Procedimiento para la fabricación de poliésteres, en presencia de un derivado organotitánico, así como de copoliésteres a base de diácidos aromáticos y de dioles de condensación en carbono de al menos 3, caracterizado porque comprende transesterificar un éster de alquilo del o de los diácidos aromáticos y el o los dioles, y a continuación efectuar una policondensación, adicionándose en el estadio de la policondensación, de 0,001 a 1 % en peso, con relación al polímero a formar, de una amina no volátil.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de policondensación se efectúa en presencia de un agente de ramificación polifuncional.
15. 3.- Procedimiento para la fabricación de poliésteres, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24 ENE. 1973

RHONE-POULENC-TEXTILE.-

J. GOMEZ ACEBO Y MORA
p. p. Firmado por L. Gasta Fernández