



414825

PATENTE DE INVENCION  
Ref. Le A 14 422-Sp.

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COPOLIESTERES DEL ACIDO  
TEREFTALICO.  
PROHIBIDA LA REPRODUCCION DE  
COPIAS Y CERTIFICACIONES

*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

La invención se refiere a un procedimiento para preparar ésteres de ácidos politereftálicos modificados por grupos sulfonato y teñibles con colorantes básicos, que se obtienen por condensación en fusión de ácido tereftálico, ó sus derivados, con un glicol y una sal -

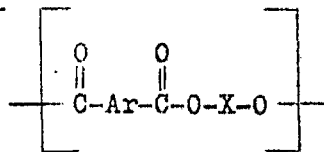
**POOR  
QUALITY**



del 2-sulfonato-metil-propanodiol-1,3, ó bien sus derivados.

Ya se conoce el incorporar grupos sulfonato en el tereftalato de polietileno mediante condensación de, por ejemplo, 3,5-di-(carbometoxi)-benceno-sulfonato sódico ó 1- $\sqrt{3}$ ,5'-di-(carbometoxi)-fenoxi- $\sqrt{7}$ -propanosulfonato-(3) sódico con tereftalato de dimetilo y etilenglicol. La desventaja de estos comonomeros que contienen grupos sulfonato es, por una parte, su difícil acceso industrial. En el primero de los casos se ha de sulfonar el ácido isoftálico, a temperaturas superiores a 200°C, con ácido sulfúrico fumante, y en el segundo de los casos se ha de hacer reaccionar el ácido 5-hidroxi-isoftálico, de costosa obtención, con propanosulfona fisiológicamente peligrosa. Por otra parte, ambos sulfonatos poseen unos pesos moleculares superiores a 300, de manera que para teñirlos con colorantes básicos se han de condensar cantidades relativamente altas, con lo cual las características técnicas de los textiles de los hilos preparados de tales condensados se empeoran en forma considerable.

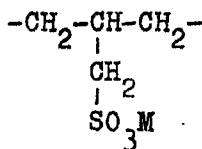
La invención proporciona copoliésteres de ácido tereftálico lineales, de alto peso molecular, conteniendo grupos sulfonato, compuestos de elementos estructurales recurrentes de fórmula general



en la que Ar significa un resto fenileno y X consiste en 99-70 moles % de un resto alquileno de cadena recta ó ramificada con 2 - 20 átomos de carbono, un resto cicloalquileno, ó un resto de fórmula general.

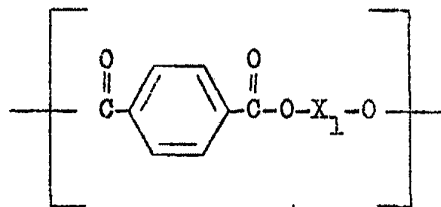


5 en la que R significa un resto alquileno de cadena recta ó ramificada con 1 - 10 átomos de carbono, y 1 - 30 moles % de un resto que contiene grupos sulfonato, de fórmula general



10 en la que M significa un metal, mostrando el copoliéster de ácido tereftálico unas viscosidades relativas en solución rel en la zona entre 1,1 y 4,0 (medidos en una solución de 1 gramo de sustancia en 100 cc. de m-cresol, a 25°C).

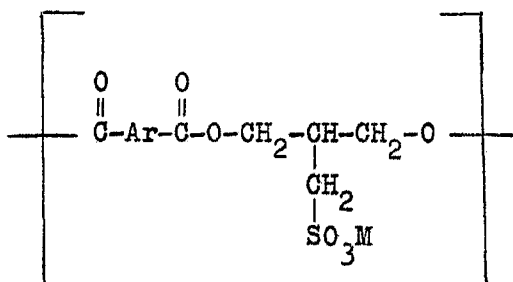
15 Los representantes de esta clase se componen de 99-70 moles % de elementos estructurales recurrentes de fórmula



20 en la que X<sub>1</sub> significa el resto -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- y/o el resto



25 y 1 - 30 moles % de elementos estructurales de fórmula general

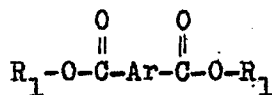


5

donde Ar y M tienen el significado arriba indicado. Los metales preferentes son los metales alcalinos.

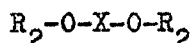
Para la obtención de tales politereftalatos modificados por grupos sulfonato, se policondensan derivados de ácidos dicarboxílicos de fórmula general

10



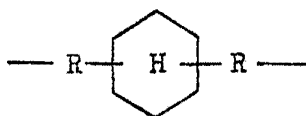
en la que Ar significa un resto fenileno y R<sub>1</sub> significa hidrógeno ó un resto alquilo de cadena recta ó ramificada con 1-10 átomos de carbono, con un derivado de diol de fórmula general

15



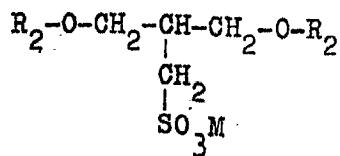
en la que X significa un resto alquileno de cadena recta ó ramificada con 2 - 20 átomos de carbono, un resto cicloalquileo, ó el resto de fórmula general

20



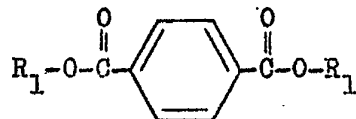
25

en la que R significa un resto alquileno de cadena recta ó ramificada con 1 - 10 átomos de carbono y R<sub>2</sub> significa hidrógeno, ó un resto acilo, alifático ó aromático, y con un derivado diol de fórmula general

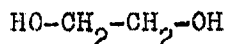


5 en la que M significa un metal y  $R_2$  tiene el significado arriba indicado, en tales proporciones cuantitativas entre sí, en fusión, a temperaturas de 150 - 300°C, bajo exclusión de humedad y oxígeno en una atmósfera de gas inerte, a presiones entre la presión normal y 0,001 Torr, bajo empleo de catalizadores en sí conocidos, de manera que la cantidad condensada de la sal del 2-sulfonato-metil-propanodiol-(1,3) se encuentre entre 1 - 30 moles %, referido a la cantidad de glicoles condensados.

10 Preferentemente se policondensan entre sí un derivado de ácido dicarboxílico de fórmula general

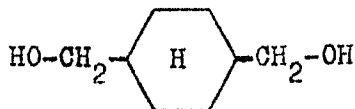


15 en la que  $R_1$  significa hidrógeno ó un resto alquilo de cadena recta ó ramificada, con 1 - 10 átomos de carbono, y una mezcla de 99 - 70 moles % de un diol.

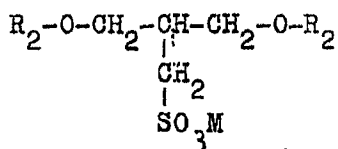


y/ó

25



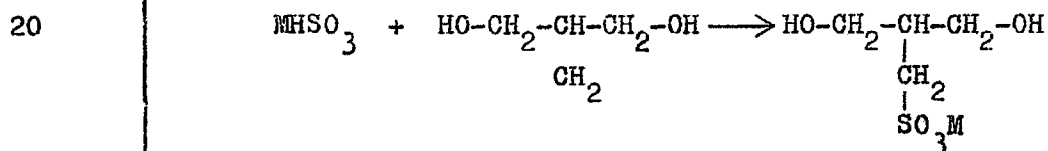
y 1 - 30 moles % de un derivado de diol, conteniendo un grupo sulfonato, de fórmula general



5 en la que R<sub>2</sub> y M tienen el significado arriba indicado.

Los politereftalatos modificados obtenidos de esa manera se pueden elaborar excelentemente a partir de fusión a estructuras conformadas, ante todo a hilos y láminas.

10 Las sales del 2-sulfonatometil-propanodiol-(1,3), ó bien sus derivados, empleadas para la modificación de los nuevos poliésteres, se obtienen añadiendo bisulfitos a 2-metilen-propanodiol-(1,3), ó bien a sus derivados acíclicos, preferentemente en solución acuosa, con ayuda de un catalizador, tal como oxígeno, en una zona pH de 3 - 9, mantenida constante mediante adición de ácido, en la zona de temperaturas entre -10  
 15 a 100°C. Es ventajoso introducir el 2-metilen-propanodiol-(1,3) en porciones en la solución bisulfítica, pudiendo encontrarse la proporción molar entre bisulfito y diol en la zona entre 1 : 1 y 5 : 1.

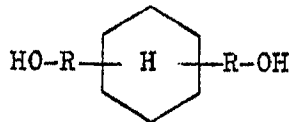


25 Como ácido dicarboxílico, ó bien un derivado del mismo, entran en consideración para la policondensación, además del ácido tereftálico libre, sus ésteres, tales como por ejemplo el tereftalato de dimetilo ó el tereftalato de bis-(p-hidroxietilo y proporciones de ácido isoftálico que en lo posible no deben sobrepasar 10 moles %, ó bien sus ésteres.

30 Como dioles entran en consideración, en primer lugar,



los alquilenglicoles con 2 - 20 átomos de carbono, quinitol ó glicoles de la estructura general



donde R tiene el significado arriba indicado. Tienen especial preferencia el etilenglicol y el bis-1,4-hidroxi-metil-ciclohexano.

10 Para la obtención de los politereftalatos, se emplean los catalizadores de reesterificación ó bien condensación usuales, tales como, por ejemplo, metales alcalinos y alcalinotérreos, zinc, cádm.o, manganeso, hierro, níquel, cobalto, estaño, lántano, plomo, bismuto ó combinaciones de tales metales, sales, tales como acetato de calcio, de manganeso, de cobalto, 15 de zinc, hidruro de litio, alcoholatos sódicos, succinato de zinc, acetilacetato de zinc, óxidos, tales como óxido de plomo, (PbO), óxido de antimonio (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), dióxido de germanio (GeO<sub>2</sub>) y combinaciones tales como trióxido de antimonio/ acetato de manganeso ó trióxido de antimonio/ dióxido de titanio. 20 Referido a los monómeros, se emplea una cantidad de catalizador en la zona entre un 0,002 y un 0,2 % en peso.

Para la realización de la policonsensación, se calienta, en una forma de realización preferente del procedimiento de - la presente invención, la mezcla de reacción compuesta de, por 25 ejemplo, un tereftalato de dialquilo, tal como tereftalato de dimetilo, etilenglicol, una sal de 2-sulfonatometil-propanodiol-(1,3) y un catalizador, ó bien mezcla de catalizadores, empleándose el etilenglicol para la reesterificación en exceso, durante 1 - 4 horas, en presencia de un gas inerte, tal - 30 como por ejemplo, nitrógeno, hidrógeno ó helio, bajo agitación



a 130 - 200°C y a continuación durante 1 - 3 horas a 225 - 280°C. Después se reduce la presión, por lo general a menos de 15 Torr, preferentemente a 1 Torr, manteniéndose la temperatura en la zona de 250 - 290°C. Bajo estas condiciones se condensa durante 1 - 18 horas hasta que se ha alcanzado la viscosidad deseada en la fusión. Terminada la reacción se puede elaborar el poliéster formado inmediatamente a partir de la fusión a artículos moldeados, tales como láminas, hilos u otros cuerpos conformados.

A las fusiones de poliéster se le pueden agregar aditivos tales como pigmentos, agentes de matización, estabilizadores contra el desteñimiento, blanqueadores ópticos, etc. sin por ello influenciar sus propiedades. Los nuevos productos se destacan por un excelente tono en bruto, buena tintabilidad con colorantes básicos, buenas propiedades mecánicas y térmicas así como buena elaboración.

Las viscosidades relativas  $\eta_{rel}$  indicadas en los ejemplos siguientes se midieron a 25°C en soluciones de 1 g. de sustancia en 100 cc. de m-cresol.

EJEMPLO 1.

En un recipiente de reacción, dotado de agitador en forma de ancla, tubería de alimentación de gas, suplemento de destilación, refrigerador, suplemento de vacío y recipiente, se introducen 194,0 partes en peso de tereftalato de dimetilo, 186,0 partes en peso de etilenglicol, 7,7 partes en peso de 2-sulfonatometil-propanodiol-(1,3) sódico en mezcla con 0,5 partes en peso de acetato de zinc y 0,6 partes en peso de trióxido de antimonio. Conduciendo nitrógeno por encima, se calienta a 165°C y se reesterifica durante 2 horas. Después se aumenta la temperatura en el plazo de 2 horas a 280°C. Después



de interrumpir la alimentación de nitrógeno, se reduce, en el transcurso de una hora, la presión lentamente a 0,03 Torr. La velocidad de agitación por el contrario se ha de reducir entonces debido al aumento constante de la viscosidad de la fusión, de unas 150 a unas 20 revoluciones por minuto. Después de otras 3,5 horas, se termina la policondensación. La fusión homogénea, altamente viscosa, incolora, se puede elaborar a cuerpos conformados, especialmente a hilos. Los hilos estirados se pueden teñir con un colorante básico en una tonalidad azul oscura. El teñido es sólido al lavado. El poliéster muestra un punto de plastificación de 252 - 264°C y una viscosidad relativa en solución de  $\eta_{rel} = 1,98$ .

Obtención del 2-sulfonato-propanodiol-(1,3) sódico.

390 partes en peso de una lejía de bisulfito de sodio al 40 %, industrial, se ajustan con solución de NaOH concentrada a un pH de 7,05. Se sopla aire y se agita tan fuertemente de manera que la solución de reacción aparezca lechosa debido a las burbujas de aire finamente repartidas. Se gotean entonces a temperatura ambiente, en el plazo de 3/4 - 1 hora, 88 partes en peso de 2-metilen-propanodiol-(1,3), en 38 cc. de H<sub>2</sub>O, manteniéndose, mediante goteado simultáneo de ácido sulfúrico diluido, el pH entre 7,0 y 7,1. Se sigue reaccionando hasta que no se pueda apreciar ninguna variación del pH. Se acidifica entonces con ácido sulfúrico diluido a aproximadamente un pH de 3 y el exceso en SO<sub>2</sub> se extrae por agitación. Después de neutralizar con NaOH, se concentra aproximadamente a la mitad del volumen y, después de reposar varias horas en la nevera, se separa por filtración de la sal de Glauber precipitada. El filtrado se evapora hasta sequedad y el residuo se hierve con metanol



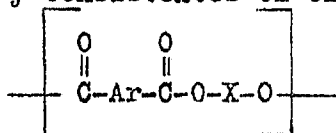
al 90 %. Se filtra, el filtrado se evapora y el residuo se recristaliza en alcohol.

Rendimiento: 142 partes.

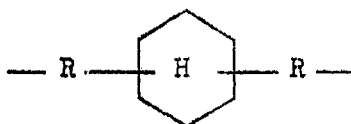
N O T A

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 Alemania, con fecha 18 de mayo de 1972, bajo el número P 22 24 255. 3, 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 Patonte de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COPOLIESTERES DEL ACIDO TEREFTALICO; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- "Procedimiento para preparar copoliésteres del ácido tereftálico", de alto peso molecular, lineales, conteniendo grupos sulfonato, y consistentes el elementos estructurales de fórmula general



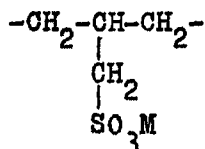
en la que Ar significa un resto fenileno y X consiste en 99-70 moles % de un resto alquileno de cadena recta ó ramificada con 2-20 átomos de carbono, un resto cicloalquileno, ó el resto de fórmula general



donde R significa un resto alquileno de cadena recta ó ramifi-



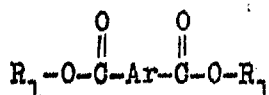
cada con 1-10 átomos de carbono, y en 1-30 moles % de un resto  
conteniendo grupos sulfonato de fórmula general



5

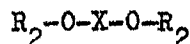
en la que M significa un metal, teniendo el copoliéster del ácido tereftálico unas viscosidades relativas en solución  $\eta_{rel}$  en la zona de 1,1-4,0 (medido en una solución de 1g. de sustancia en 100 cc. de m-cresol a 25°C); por condensación en fusión de componentes conteniendo grupos sulfonato, formadores de ésteres, junto con un derivado de ácido tereftálico y un glicol, empleándose los derivados de ácido y los glicoles en cantidades aproximadamente equivalentes; caracterizado porque se hace reaccionar un derivado de un resto dicarboxílico, de fórmula general

15



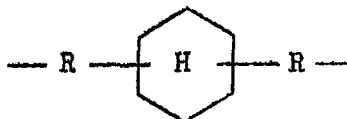
en la que Ar significa un resto fenileno y  $\text{R}_1$  significa hidrógeno ó un resto alquilo de cadena recta ó ramificada con 1-10 átomos de carbono, con un derivado de un diol de fórmula general

20



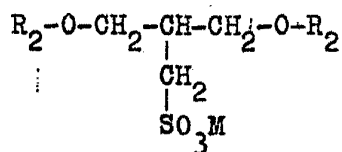
en la que X significa un resto alquileno de cadena recta ó ramificada con 2-20 átomos de carbono, un resto cicloalquileno, el resto de fórmula general

25



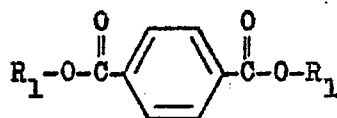
en la que R significa un resto alquileno de cadena recta ó ramificada con 1 - 10 átomos de carbono y  $\text{R}_2$  significa hidrógeno, un resto alifático ó aromático, y un derivado de un diol de fórmula general

30

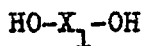


5 en la que M significa un metal y R<sub>2</sub> tiene el significado arriba indicado; a temperaturas de 150 - 300°C, bajo exclusión de  
 10 humedad y oxígeno en una atmósfera de un gas inerte, a presiones entre la presión normal y 0,001 Torr, empleándose catalizadores para policondensación en fusión, y empleándose en tales proporciones que la cantidad de sal del 2-sulfonato-metilpropandiol-(1,3) condensada se encuentre en la zona entre 1 y 30 moles %, referido a la cantidad de glicoles condensados.

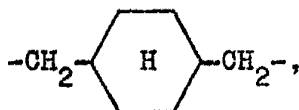
15 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se policondensa un derivado de un ácido dicarboxílico de fórmula general



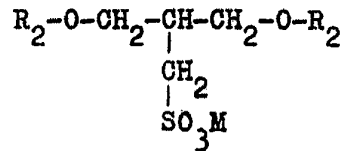
20 en la que R<sub>1</sub> significa hidrógeno ó un resto alquilo de cadena recta ó ramificada con 1 - 10 átomos de carbono, con un diol de fórmula



25 en la que X<sub>1</sub> significa el resto -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- y/ó el resto



y un diol de fórmula



en la que  $R_2$  significa hidrógeno, un resto acilo, alifático, ó aromático y M significa un metal.

3<sup>a</sup>.- Procedimiento para preparar copoliésteres del ácido tereftálico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 18 SET. 1913

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

I. GÓMEZ ACEBO Y CAJAL  
p.p. Firmado: L. Gasie Fernández