

414940

PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 14 302-Sp.

Int. Cl. ² : <u>C07C</u>

F.E. 3-6-75

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento de obtención de copoliésteres del ácido tereftálico.

=====

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

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar poliésteres del ácido tereftálico modificados por grupos sulfonato y teñibles con colorantes básicos, que se obtienen por condensación en fusión de ácido tereftálico o de sus derivados con

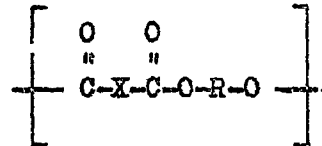
5.



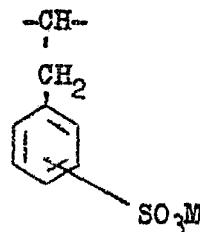
un glicol y un ácido sulfonato-bencilmalónico o bien sus derivados.

5. Ya se conoce el incorporar grupos sulfonato en el tereftalato de polietileno co-condensando por ejemplo 3,5-di-(carbometoxi)-benceno-sulfonato sódico ó 1-[3',5'-di-(carbometoxi)-fenoxi]-propeno-sulfonato (3) sódico con tereftalato de dimetilo y etilenglicol. La desventaja de estos como-
 10. números que contienen grupos sulfonato es, sin embargo, su difícil obtención industrial. En el primero de los casos es necesaria una sulfonación del ácido isoftálico a temperaturas por encima de los 200 °C con ácido sulfúrico fumante, en el segundo de los casos se hace reaccionar el ácido 5-hidroxi-
 15. -isofáltico, de costosa obtención, con sulfonas fisiológicamente extremadamente peligrosas, tal como, por ejemplo, propanosulfona.

El objeto de la presente invención es la producción de copoliésteres de ácido tereftálico lineales, de alto peso molecular, conteniendo grupos sulfonato, compuestos de elementos estructurales recurrentes de fórmula general



20. en la que X consiste en 99 - 70 moles % de un resto fenileno y en 1 - 30 moles % de un resto que contiene grupos sulfonato de fórmula general



414940-3-

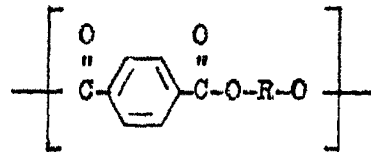


donde M significa un metal, y R significa un resto alquileo de cadena recta o ramificada con 1 - 20 átomos de carbono, un resto cicloalquileo o el resto de fórmula general

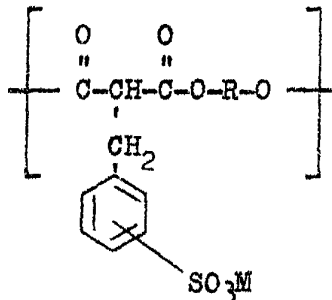


5. en la que R₁ significa un resto alquileo de cadena recta o ramificada con 1 - 10 átomos de carbono, teniendo el copoliéster de ácido tereftálico viscosidades en solución relativas η_{rel} en la zona de 1,1 - 4,0 (medidas en una solución de 1 g de sustancia en 100 cc de m-cresol a 25°C).

10. Los representantes preferentes de esta clase se componen de 90 - 70 moles % de los elementos estructurales recurrentes de fórmula general



en la que R tiene el significado arriba indicado y de 1 - 30 moles % de elementos estructurales de fórmula general



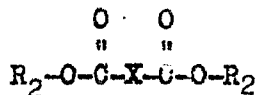
15. donde R tiene el significado arriba indicado y M significa un metal.

Metales preferentes en los grupos sulfonato son los metales alcalinos.

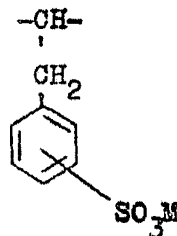


Preferentemente, los copoliésteres de ácido tereftálico contienen 1 - 10 moles % de elementos estructurales del ácido sulfonatobencilmalónico, referido a la cantidad total en elementos estructurales de ácido dicarboxílico.

5. Para la obtención de tales politereftalatos modificados por grupos sulfonato se policondenan derivados de ácidos dicarboxílico de fórmula general



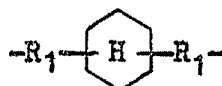
en la que X significa un resto fenileno o un resto que contiene grupos sulfonato de fórmula general



10. donde M significa un metal, y R₂ significa hidrógeno o un resto alquilo de cadena recta o ramificada con 1 - 10 átomos de carbono, en mezcla con un diol de fórmula general



15. en la que R significa un resto alquileno de cadena recta o ramificada con 2 - 20 átomos de carbono, un resto cicloalquileo o el resto de fórmula general



en la que R₁ significa un resto alquileno de cadena recta o

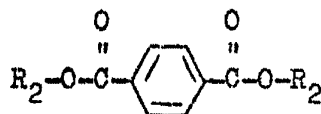


5. ramificada con 1 - 10 átomos de carbono, en tales proporciones cuantitativas entre sí, a temperaturas de 150 - 300^o C bajo exclusión de humedad y oxígeno, en una atmósfera de gas inerte, a presiones entre presión normal y 0,001 Torr, bajo empleo de catalizadores conocidos, de manera que el contenido en bencilmalonato conteniendo grupos sulfonato del politereftalato modificado introducido por condensación se encuentre en la zona entre 1 - 30 moles %, referido a la cantidad de ácidos dicarboxílicos introducidos por condensación.
10. Es de considerar como sorprendente que los derivados de ácido sulfonatobencilmalónico se puedan condensar sin fenómenos de descarboxilación y no actúen como ruptores de cadena.

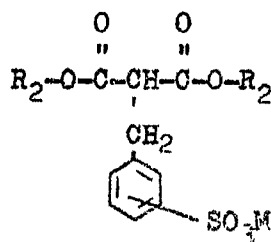
15. Preferentemente se policondensan entre sí un diol de fórmula general

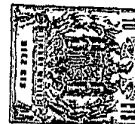


en la que R tiene el significado arriba indicado, y una mezcla de un 99 - 70 moles % del derivado de ácido dicarboxílico de fórmula general



20. en la que R₂ tiene el significado arriba indicado, y 1 - 30 moles % de un derivado de ácido dicarboxílico conteniendo grupos sulfonato de fórmula general



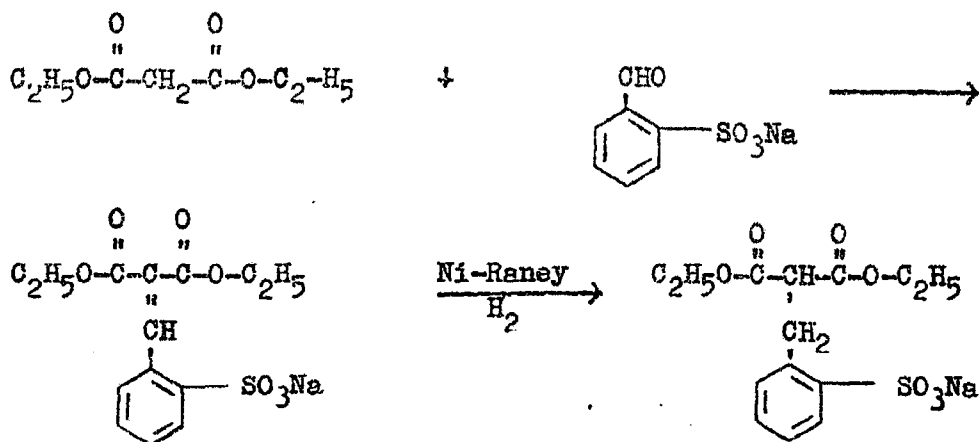


en la que R_2 tiene el significado arriba indicado.

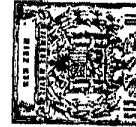
Los politereftalatos modificados, así obtenidos, se pueden elaborar excelentemente desde la fusión a estructuras conformadas, ante todo a hilos y láminas.

5. Los ácidos sulfonatobencilmalónicos empleados para la modificación de los nuevos poliésteres y sus derivados son nuevos compuestos obtenidos según procedimientos conocidos y se pueden obtener, a partir de productos de partida de fácil obtención, en forma sencilla de distintas maneras:

10. a) El malonato de dietilo se condensa en solución de dimetilformamida con sales alcalinas de benzaldehidos sulfonados con ayuda de catalizadores, siendo condición previa la solubilidad del sulfobenzaldehido. El agua que se forma durante la condensación se retira con benceno mediante destilación azeotrópica. El compuesto bencilidénico se hidrogena entonces catalíticamente a continuación con níquel Raney e hidrógeno. Como ejemplo sea mencionada la obtención de 2-sulfonato-malonato de dietilo sódico:

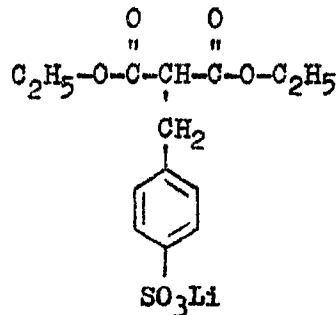
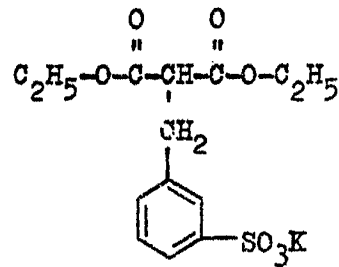
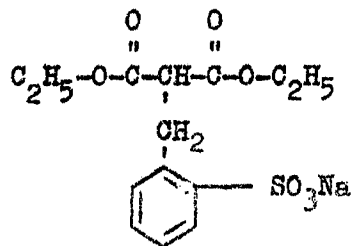


20. b) Malonato de dietilo se condensa con benzaldehido como descrito bajo a) y se hidrogena. Después se puede sulfonar con agentes de sulfonación, tal como por ejemplo trióxido



do de azufre.

Como ejemplos de derivados de ácido sulfobencilmalónico se mencionados:



5. Como dioles para la policondensación entran en consideración, en primer lugar, los alquilenglicoles con 2 - 20 átomos de carbono, quinta o los glicoles de la estructura general $\text{HO}-\text{R}_1-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{R}_1-\text{OH}$, en la que R_1 significa un resto alquileno de cadena recta o ramificada con 1 - 10 átomos de carbono. Tienen especial preferencia el etilenglicol y el
10. bis-1,4-hidroximetilciclohexano.

Además del ácido tereftálico libre se pueden emplear sus ésteres, por ejemplo, el tereftalato de dimetilo o el tereftalato de bis- β -hidroxietilo y partes de ácido isoftálico, o bien de sus ésteres como componente ácido dicarboxílico.

15. Para la obtención de los politereftalatos se emplean generalmente catalizadores de reesterización o bien de conde-



- sación, tales como, por ejemplo, metales alcalino o alcalino-térreos, zinc, cadmio, manganeso, hierro, níquel, cobalto, estaño, lantano, plomo, bismuto, o combinaciones de estos metales, sales, tales como acetato de calcio, de manganeso, de cobalto, de zinc, hidruro de litio, alcoholatos sódicos, succinato de zinc, acetilacetato de zinc, óxidos, tales como óxido de plomo (PbO), óxido de antimonio (Sb_2O_3), dióxido de germanio (GeO_2) y combinaciones tales como trióxido de antimonio, acetato de manganeso o trióxido de antimonio-dióxido de titanio. Preferentemente se emplea dióxido de germanio. Referido a los monómeros se agrega la cantidad de catalizador en la zona entre un 0,002 a 0,2 % en peso.

- Para la realización de la policondensación, en una forma de realización preferente del procedimiento de la presente invención, se calienta la mezcla de reacción, compuesta de, por ejemplo, un dialquiltereftalato, tal como tereftalato de dimetilo, etilenglicol, un sulfonato-bencil-malonato y un catalizador, o bien una mezcla de catalizadores, empleándose el etilenglicol para la reesterización en exceso, durante 1 - 4 horas en presencia de un gas inerte, tal como por ejemplo, nitrógeno, hidrógeno o 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 menos de 1 Torr, manteniéndose la temperatura en la zona entre 250° y 290°C. Bajo estas condiciones se condensa durante 1 - 18 horas hasta que se haya alcanzado la viscosidad deseada en la fusión. Terminada la reacción se puede elaborar el poliéster formado directamente de la fusión a artículos conformados tales como hilos, láminas u otros cuerpos moldeados.



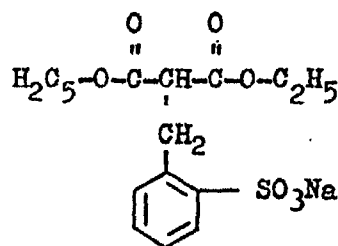
A las fusiones de poliéster se le pueden agregar aditivos, tales como pigmentos, agentes de matización, estabilizadores del descoloreamiento, blanqueadores ópticos, etc., sin perjudicar por ello las propiedades.

5. Los nuevos productos se destacan por un excelente tono en bruto, buena entintabilidad con colorantes básicos, buenas propiedades mecánicas y térmicas, así como buena elaborabilidad.

10. Las viscosidades en solución relativas η_{rel} indicadas en los ejemplos a continuación se midieron a 25°C en soluciones de 1 g de sustancia en 100 cc de m-cresol.

Ejemplo 1

15. En un recipiente de reacción, dotado de agitador de paletas en forma de ancla, tubería de alimentación de gas, suplemento de destilación, refrigerador, suplemento de vacío y receptáculo, se introducen 194 partes en peso de tereftalato de dimetilo, 190 partes en peso de etilenglicol, 8 partes en peso del sulfonato de fórmula



20. en mezcla con 0,4 partes en peso de acetato de zinc y 0,6 partes en peso de trióxido de antimonio. Conduciendo nitrógeno por encima se funde a 160° y se conecta el agitador. Después se aumenta en el plazo de otras 2 horas la temperatura a 280°C. Se interrumpe entonces la alimentación de nitrógeno y la presión se reduce lentamente en el plazo de una hora a



0,03 Torr. Debido al aumento de la viscosidad de la fusión se reduce la velocidad del agitador de unas 150 a unas 20 revoluciones por minuto. La reacción ha terminado después de otras dos horas. La fusión homogénea, incolora, se puede elaborar a cuerpos conformados tales como hilos. Los hilos se pueden estirar en frío y se pueden teñir con un colorante básico, tal como por ejemplo, C.I. Basic blue 41 en tonalidades azules oscuras con buena solidez al lavado. Los hilos muestran una zona de plastificación de 247-261°C y un η_{rel} de 2,01.

Obtención del 2-sulfonato-bencil-malonato de dietilo sódico:

En 2100 partes en peso de dimetilformamida y 2100 partes en peso de benceno se disuelven 1456 partes en peso de 2-sodio-sulfonato-benzaldehído, 1176 partes en peso de malonato de dietilo y 17,5 partes en peso de piridina como catalizador, se calienta a la temperatura de reflujo del benceno y el agua que se forma en la condensación se separa del sistema cuantitativamente por destilación azeotrópica. Después se separa el benceno por destilación, la solución de dimetilformamida se clarifica con carbón A y el compuesto bencilidénico se hidrogena, después de agregar 50 partes en peso de níquel Raney, durante 1,5 horas a 95°C y una presión de 100 atmósferas. A continuación se separa el catalizador y la dimetilformamida y el exceso en malonato de dietilo por destilación en vacío. Queda el 2-sodio-sulfonato-bencil-malonato de dietilo en forma líquida que, después de enfriar a 0°C solidifica. Rendimiento: 2341 partes en peso (= 95,5 % de la teoría).

Análisis:	C	H	O	S	Na
Calculado:	47,7 %	4,8 %	31,8 %	9,1 %	6,5 %

414940

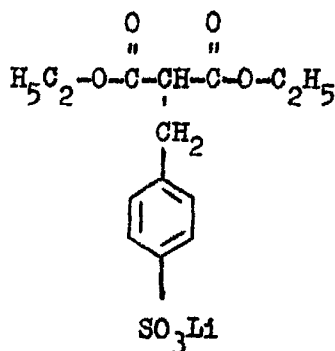
- 11 -



	C	H	O	S	Na
Hallado:	47,1 %	4,5 %	31,1 %	8,9 %	6,9 %

Ejemplo 2

5. En el aparato de condensación descrito en el ejemplo 1 se introduce una mezcla de 194 partes en peso de tereftalato de dimetilo, 190 partes en peso de etilenglicol, 15 partes en peso del sulfonato de la estructura



10. 0,3 partes en peso de acetato de calcio y 0,5 partes en peso de trióxido de antimonio, se funde calentando a 170°C y conduciendo nitrógeno por encima se re-esteriza durante 2,5 horas. Después se aumenta la temperatura en el plazo de las siguientes dos horas a 280°C. Después de interrumpir la alimentación de nitrógeno se reduce la presión a 0,05 Torr. Después de 4 horas está terminada la policondensación. El poliéster formado es incoloro, los hilos obtenidos de la fusión
15. son alargables y tejibles con un colorante básico (C.I. Basic blue 69) en tonalidades azul oscuro.

El punto de plastificación del poliéster se encuentra en 250-259°C, la viscosidad relativa $\eta_{rel} = 1,95$.

20. Obtención de 4-sulfonatobencil-malonato de dietilo líquido:

125 partes en peso de bencilmalonato de dietilo se di-



5. suelven en 250 partes en peso de cloroformo seco, se enfría a 0° y en el plazo de 1,5 horas se mezcla con la solución de 40 partes en peso de trióxido de azufre en 150 partes en peso de cloroformo absoluto. Se sigue agitando aún durante 2 horas a temperatura ambiente, el cloroformo se separa por destilación, el residuo se recoge en 250 partes en peso de etanol y enfriando se ajusta con solución acuosa de hidróxido de litio a un pH de 7. A continuación se concentra por evaporación en vacío hasta sequedad. La fusión que queda solidifica al enfriar a 0°C y se puede pulverizar. El 4-sulfonatobencilmalonato de dietilo lítico se hierve con éster acético y se seca. Rendimiento: 153 partes en peso (= 91 % de la teoría)

Análisis:	C	H	S	Li
Calculado:	50,0 %	5,0 %	9,5 %	2,0 %
Hallado:	49,4 %	5,2 %	9,1 %	1,8 %

15. Ejemplo 3

20. En el aparato de condensación descrito en el ejemplo 1 se introduce una mezcla de 184,3 partes en peso de tereftalato de dimetilo, 16,8 partes en peso de 4-sulfonato-bencilmalonato de dietilo lítico, 144 partes en peso de 1,4-bis-hidroximetilciclohexano, 0,5 partes en peso de acetato de manganeso y 0,2 partes en peso de dióxido de germanio, disueltos en 30 partes en peso de etilenglicol. Calentando a 200°C se funde la mezcla y bajo agitación y conduciendo nitrógeno por encima se reesteriza durante 3 horas. Después se aumenta la temperatura en el plazo de la siguiente hora a 300°C. Después de interrumpir la alimentación de nitrógeno se reduce la presión a 0,1 Torr. Después de 4 horas se ha formado un poliéster altamente viscoso, incoloro cuyos hilos estirados se pueden teñir azul oscuro con un colorante básico (C.I. Basic blue
- 25.
- 30.

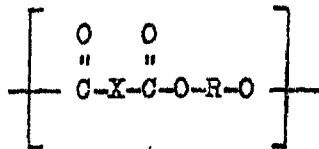


69) y muestran una buena solidez al lavado. El márgen de plastificación del poliéster se encuentra en 283-289°C. La viscosidad relativa en solución es de $\eta_{rel} = 2,42$.

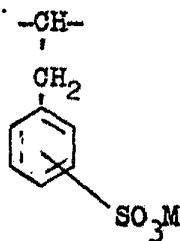
- N O T A -

5. 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
10. el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 20 de mayo de 1972, bajo el número P 22 24 831.3, 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
15. se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre
PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COPOLIESTERES DEL ACIDO TEREF-
TALICO; caracterizándose por lo siguiente:

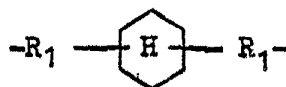
20. 1º.- Procedimiento de obtención de copoliésteres del ácido tereftálico, lineales, de alto peso molecular, conteniendo grupos sulfonato, compuestos de elementos estructurales repetidos de fórmula general



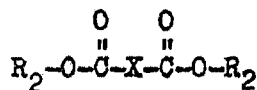
en la que X consiste en 99 - 70 moles % de un resto fenileno y en 1 - 30 moles % de un resto que contiene grupos sulfonato de fórmula general



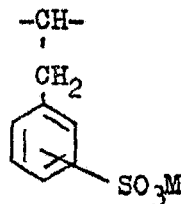
donde M significa un metal, y R significa un resto alquile-
no de cadena recta o ramificada con 1 - 20 átomos de carbono,
un resto cicloalquileo o el resto de fórmula general



5. en la que R₁ significa un resto alquileo de cadena recta o
ramificada con 1 - 10 átomos de carbono, teniendo el copoliés-
ter de ácido tereftálico viscosidades en solución relativas
η_{rel} en la zona de 1,1 - 4,0 (medidas en una solución de 1 g
de sustancia en 100 cc de m-cresol a 25°C), por condensación
en fusión de componentes formadores de éster, conteniendo
10. grupos sulfonato, junto con un derivado de ácido tereftálico
y de un glicol, empleándose los derivados de ácido y los gli-
coles en cantidades aproximadamente equivalentes, caracteri-
zado porque se policondensan derivados de ácidos dicarboxíli-
cos de fórmula general

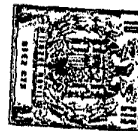


15. en la que X significa un resto fenileno o un resto que con-
tiene grupos sulfonato de fórmula general



414940

- 15 -



donde M significa un metal, y R₂ significa hidrógeno o un resto alquilo de cadena recta o ramificada con 1-10 átomos de carbono, en mezcla con un diol de fórmula general

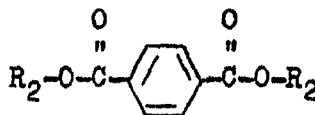


5. en la que R significa un resto alquileno de cadena recta o ramificada con 2-20 átomos de carbono, un resto cicloalquileo o el resto de fórmula general

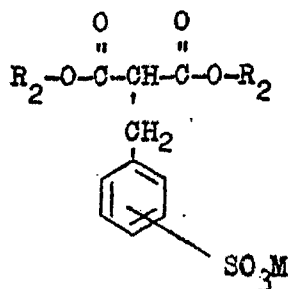


10. en la que R₁ significa un resto alquileno de cadena recta o ramificada con 1 - 10 átomos de carbono, en tales proporciones cuantitativas entre si, a temperaturas de 150-300°C bajo exclusión de humedad y oxígeno, en una atmósfera de gas inerte, a presiones entre presión normal y 0,001 Torr, bajo empleo de catalizadores conocidos, de manera que el contenido en ben-
 15. cilmalonato conteniendo grupos sulfonato del politereftalato modificado introducido por condensación se encuentre en la zona entre 1 - 30 moles %, referido a la cantidad de ácidos dicarboxílicos introducidos por condensación..

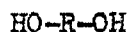
2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se policondensan entre si derivados de ácidos dicarboxílicos de fórmulas generales



M
 J



en las que R_2 significa hidrógeno o un resto alquilo de cadena recta o ramificada con 1 - 10 átomos de carbono y M significa un metal, en mezcla con un diol de fórmula general



en la que R tiene el significado indicado en la fórmula 3, en las proporciones cuantitativas arriba indicadas.

5.

3ª.- Procedimiento de obtención de copoliésteres del ácido tereftálico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 16 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

10.

- 4 AGC. 1973

Madrid

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

L. GOMEZ RUIZ Y COLAS
 P. P. Firmados L. Gaita Fernández