

416819



JUL 1973

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS POLIESTERES SULFONADOS HIDROSOLUBLES", a favor de la sociedad anónima francesa RHONE-PROGIL, residente en 6, rue Piccini 75016 - PARIS (Francia).

Int. Cl.<sup>2</sup>: C08G, D01G

MEMORIA DESCRIPTIVA F.E. 18-6-75

Este invento se refiere a nuevos poliésteres hidrosolubles, obtenidos por sulfonación de poliésteres insaturados, al nivel de los enlaces dobles. Atañe también a las aplicaciones de estos productos, muy particularmente en la industria textil como

5. agentes de encolamiento hidrosolubles de las cadenas para tejer.

En efecto, resulta necesario utilizar productos de encolamiento a causa de la imposibilidad de tejer hilo de escasa torsión que tenga resistencia a la abrasión insuficiente para el tejimiento y estos productos deben ser eliminables por medio del agua antes de la tinción. En la actualidad se tiende a tejer hilo

10.

416819



que no tiene más que la torsión impartida por el telar de hiladura de hilo continuo, o sea de 10 a 15 vueltas por metro. Los productos hidrosolubles conformes a este invento han demostrado ser muy interesantes en este caso.

5. Se sabe que se puede obtener una amplia gama de poliésteres insaturados, dotados de un campo de utilización muy vasto, mediante policondensación de un poliol con un ácido dicarboxílico insaturado, eventualmente en presencia de un ácido dicarboxílico saturado. Las resinas que así se obtienen, aún presentando un conjunto de propiedades favorables para numerosas aplicaciones, adolecen sin embargo del inconveniente de ser insolubles en el agua, lo que limita su utilización en los sectores donde esta propiedad se juzga fundamental. El solicitante se ha esforzado por remediar este defecto y ha llegado a poner a punto nuevos poliésteres muy interesantes para diversas aplicaciones, los cuales constituyen el objeto de este invento.

10. El objeto de este invento, atañe en efecto, a nuevos poliésteres sulfonados hidrosolubles, obtenidos por policondensación de un diácido aromático, su anhídrido o su diéster, o de un diácido alifático insaturado, su anhídrido o su diéster, con un glicol saturado, los cuales se caracterizan en que la sulfonación practicada sobre las cadenas alifáticas insaturadas resulta, ya sea de un tratamiento de sulfonación ulterior del producto de condensación de los diversos componentes, ya sea de una sulfonación previa del diéster del diácido alifático insaturado, y en que el diéster sulfonado saturado que de ello resulta se hace reaccionar luego con los dos otros componentes de la reacción, lo que conduce directamente al poliéster sulfonado hidrosoluble.

15. Esta sulfonación al nivel exclusivamente de las insaturaciones alifáticas en el caso de la sulfonación ulterior del producto de condensación ha podido ser puesta en evidencia ana-

416819



líticamente por espectrofotometría infrarroja.

Los poliésteres resultantes de la condensación previa de los diversos reactivos seguida de la sulfonación de los enlaces dobles alifáticos son de fabricación más difícil a causa de la gran viscosidad del polímero a 100° C, temperatura a la que generalmente se practica la sulfonación pero esta dificultad puede superarse por procedimientos tecnológicos apropiados.

En cambio, la sulfonación previa del diéster del diácido alifático insaturado y la reacción de este diéster sulfonado con los dos otros componentes de la reacción para conducir directamente al poliéster sulfonado hidrosoluble suprime pura y simplemente los inconvenientes de viscosidad que se han mencionado antes. Esta puesta en práctica permite además obtener poliésteres con alto porcentaje de agrupaciones sulfonadas, a causa precisamente de la ausencia del problema de viscosidad durante la sulfonación.

La sulfonación directa del diácido alifático insaturado o de su anhídrido se realiza mal y en condiciones de rendimiento que no son satisfactorias, lo que obliga prácticamente a realizar la sulfonación tan sólo sobre el diéster del diácido alifático insaturado.

En calidad de diácidos aromáticos pueden utilizarse ácidos o anhídridos respectivos como los ácidos ortoftálico, isoftálico o tereftálico, diácidos que presenten varios núcleos bencénicos, o ácidos aromáticos de cadena alifática. También pueden utilizarse los diésteres de estos ácidos, como los diésteres metílico, etílico, propílico, butílico, etcétera.

En calidad de diácidos alifáticos insaturados o anhídridos respectivos, cabe señalar los ácidos maleico, fumárico, itacónico, etcétera, y sus diésteres, como los diésteres metílico, etílico, propílico, butílico, etcétera.

416819



En calidad de glicoles pueden utilizarse el etilenglicol, los propilenglicoles, los butilenglicoles, glicoles de núcleos aromáticos y polietilenglicoles como el dietilenglicol, el trietilenglicol, el tetraetilenglicol, el pentaetilenglicol, etcétera.

Las condiciones de condensación para obtener estos poliésteres son las condiciones clásicas de calentamiento del orden de 2 a 5 horas, a temperatura que sube progresivamente hasta 220-270° C y con los reactivos en proporciones estequiométricas, con exceso ligero o sin exceso de uno u otro.

Se efectúa luego la sulfonación a temperatura media entre 20 y 100° C, por un tiempo comprendido generalmente entre 3 y 6 horas, en presencia de un poco de agua y a la presión atmosférica o bajo presión. Como agentes de sulfonación para actuar sobre las insaturaciones de las cadenas alifáticas se utilizará preferentemente el bisulfito sódico o el metadisulfito sódico. La cantidad del agente de sulfonación se calcula estequiométricamente respecto al diácido insaturado que se utilice.

En calidad de diésteres alifáticos sulfonados que se utilizan en el caso de la sulfonación previa cabe señalar los diésteres resultantes de la sulfonación de un diéster de un diácido alifático insaturado o de su anhídrido, tales como los diésteres de los ácidos maleico, fumárico e itacónico. Se utilizarán con preferencia los diésteres metílico, etílico, propílico y butílico, el diéster de etilenglicol, de propilenglicol, de butilenglicol, etcétera.

Esta sulfonación de los diésteres de diácidos insaturados alifáticos se realiza a temperatura media entre 20 y 100° C, por un tiempo comprendido generalmente entre 1 y 3 horas, en presencia de agua y con presión atmosférica o bajo presión. Como agente de sulfonación se utilizará de preferencia el bisulfito sódico o el metabisulfito sódico.

416819



Las condiciones de condensación para la obtención ulterior de poliésteres sulfonados son las condiciones clásicas de calentamiento del orden de 2 a 15 horas, con temperatura que sube progresivamente hasta 180-250° C y con los reactivos en proporciones estequiométricas o con exceso ligero o sin exceso de uno u otro reactivo.

A continuación se exponen, a título no limitativo, unos ejemplos de realización del invento.

I) CONDENSACION PREVIA DE LOS DIVERSOS COMPONENTES, CON SULFONACION ULTERIOR

Ejemplo 1

Condensación:

En un reactor de 0,5 litros, provisto de agitador y refrigerante, se introducen los reactivos siguientes:

- 15. - isoftalato de dimetilo 174,6 g
- maleato de dimetilo 14,4 g
- dietilenglicol 111,0 g
- orto-titanato de tetra-isopropilo 0,3 cc

Se calienta en agitación y con débil corriente de nitrógeno, a la presión atmosférica y elevando progresivamente la temperatura de 20 a 220° C en 2 horas, después de cuyo tiempo se recogen 60 g de metanol.

Se prosigue la condensación en vacío de 2 mm de mercurio, con ascenso de la temperatura de 220 a 260° C en 30 minutos. Se mantienen esta temperatura y esta presión durante 1/2 hora, tiempo necesario para que se complete la condensación y se elimine el exceso de dietilenglicol.

Se enfría hasta 100° C antes de deshacer el vacío, para evitar que se oxiden los enlaces dobles maleicos.

30. Sulfonación:

Sobre el poliéster resultante se vierten, con agita-



ción y a 100° C:

- 9,5 g de metabisulfito sódico en polvo y luego
- 20 cc de agua destilada introducidos en 30 minutos por medio de una ampolla de bromo.

5. Se calienta en reflujo (110° C aproximadamente) durante 2 horas.

Se obtiene un producto de color amarillo opaco, sólido en frío y que contiene alrededor de 7 % de agua. Este producto se dispersa en el agua caliente por agitación, dando una solución opaca.

10.

Viscosidad inherente del producto seco: 0,23.

(La viscosidad inherente se determina al 0,25 % y a 25° C, en una solución constituida por 60 g de fenol + 40 g de tetracloroetano).

Ejemplo 2

15.

Se repiten las condiciones del Ejemplo 1 (condiciones idénticas de condensación y de sulfonación), pero reemplazando el dietilenglicol por trietilenglicol.

Se emplean pues los reactivos siguientes:

- |     |                                     |         |
|-----|-------------------------------------|---------|
| 20. | - isoftalato de dimetilo            | 174,6 g |
|     | - maleato de dimetilo               | 14,4 g  |
|     | - trietilenglicol                   | 157,5 g |
|     | - orto-titanato de tetra-isopropilo | 0,3 cc  |

Sulfonación:

25. Sobre el producto resultante se vierten, de la manera indicada en el Ejemplo 1:

- |  |                        |       |
|--|------------------------|-------|
|  | - metabisulfito sódico | 9,5 g |
|  | - agua                 | 20 cc |

30. Se obtiene un producto de color amarillo obscuro, blanco y pegajoso, incluso después del secado.

Viscosidad inherente: 0,38.

416819



El producto es soluble en agua caliente.

La solución al 20 % es blanca. Después del enfriamiento se transforma en una jalea.

Ejemplo 3

5. Se repiten las condiciones del Ejemplo 1, pero substituyendo el isoftalato de dimetilo por tereftalato de dimetilo y sulfonando después con presión de dos bares y a unos 130<sup>o</sup> C.

Se utilizan pues los reactivos siguientes:

- |     |                                     |         |
|-----|-------------------------------------|---------|
|     | - tereftalato de dimetilo           | 174,6 g |
| 10. | - maleato de dimetilo               | 14,4 g  |
|     | - dietilenglicol                    | 159,0 g |
|     | - orto-titanato de tetra-isopropilo | 0,3 cc  |

Sulfonación:

Sobre el producto obtenido se vierten:

- |     |                        |                    |
|-----|------------------------|--------------------|
| 15. | - metabisulfito sódico | 9,5 g (0,05 moles) |
|     | - agua                 | 20 cc              |

Se actua en un reactor inoxidable, con presión de 2 bares, a temperatura de 130<sup>o</sup> C y por un tiempo de 2 horas.

20. Se obtiene un producto de color amarillo opaco, bastante duro y soluble en agua caliente. La solución al 10 % es blanca y viscosa. Se convierte en una jalea después del enfriamiento.

Ejemplo 4

25. Se procede a la condensación en las condiciones descritas en el Ejemplo 1, pero efectuando la sulfonación por medio de una solución de bisulfito sódico. La formulación utilizada es:

- |     |                                     |         |
|-----|-------------------------------------|---------|
|     | - isoftalato de dimetilo            | 136,0 g |
|     | - maleato de dimetilo               | 43,0 g  |
|     | - dietilenglicol                    | 106,0 g |
| 30. | - orto-titanato de tetra-isopropilo | 0,3 cc  |

Sulfonación:

En el poliéster anterior, mantenido a 100<sup>o</sup> C, se intro-



# 416819

ducen con agitación bastante rápida 400 cc de una solución 50/50 de bisulfito sódico de 36<sup>o</sup> Bé y de agua destilada.

La introducción dura una hora.

5. Se mantiene la temperatura y la agitación durante 4 horas y, después del enfriamiento hasta 50<sup>o</sup> C, se separan dos capas por centrifugación. La capa orgánica que se halla en el fondo es el poliéster sulfonado, que contiene alrededor del 30 % de agua.

Viscosidad inherente: 0,23.

10. El producto se disuelve en agua caliente dando solución ligeramente turbia.

### Ejemplo 5

15. Se repiten las condiciones del Ejemplo 1, ligeramente modificadas: se reemplaza el isoftalato de dimetilo por ácido isoftálico y se introduce un inhibidor de la polimerización.

#### Condensación:

En un reactor de dos litros, provisto de agitador y refrigerante, se introducen:

- |     |                                     |        |
|-----|-------------------------------------|--------|
| 20. | - ácido isoftálico                  | 747 g  |
|     | - anhídrido maleico                 | 49 g   |
|     | - dietilenglicol                    | 1060 g |
|     | - 2,5-ditercibutil-hidroquinona     | 1 g    |
|     | - orto-titanato de tetra-isopropilo | 1,5 cc |

25. Se calienta en agitación y con débil corriente de nitrógeno, a la presión atmosférica y subiendo progresivamente la temperatura de 20 a 225<sup>o</sup> C en 1 1/2 horas. Se prosigue la condensación en vacío de 2 mm de Hg, haciendo subir la temperatura en 1 1/2 horas de 225 a 240<sup>o</sup> C. Se deja enfriar hasta 140<sup>o</sup> C y se deshace el vacío.

#### 30. Sulfonación:

Sobre el poliéster obtenido se vierten, con agitación y a 100<sup>o</sup> C:

416819



- metabisulfito sódico 50 g
- agua 100 cc (introducidos en 1 hora)

Manteniendo la temperatura de 100° C durante 3 horas, se obtiene un producto que se disuelve en agua caliente dando solución ligeramente turbia.

Viscosidad inherente del producto seco: 0,19.

Ejemplo 6

El diácido insaturado es aquí el ácido itacónico.

Condensación:

10. En un reactor de 2,5 litros provisto de agitador y de refrigerante se introducen:
- ácido isoftálico 133 g
  - ácido itacónico 26 g
  - dietilenglicol 212 g
15. -2,5-ditercibutil-hidroquinona 0,5 g
- orto-titanato de tratraisopropilo 0,3 cc

Se calienta en agitación y con débil corriente de nitrógeno, mientras la temperatura asciende de 20 a 220° C en 1 1/2 horas. Se mantiene a 220° C por media hora, luego en vacío de 2 mm de Hg y se sube todavía la temperatura de 220 a 235° C en una hora. Se recuperan 34 g de agua y 100 g de dietilenglicol.

Sulfonación:

Sobre el poliéster obtenido antes se vierten, con agitación y a 100° C:

25. - metabisulfito sódico 20 g
- agua 20 cc (introducidos en 1 hora)

Siempre en agitación, se mantiene la temperatura de 100° C durante 6 horas.

30. Luego se seca el producto durante 48 horas en estufa a



105° C.

Se obtiene un producto ligeramente coloreado, que se disuelve bien en el agua dando solución casi limpia.

Viscosidad inherente del producto seco: 0,16.

5.

Ejemplo 7

Se repiten las condiciones del Ejemplo 1, pero utilizando una mezcla 50/50 de dietilenglicol y trietilenglicol.

Condensación:

10. En un reactor de 2 litros, provisto de agitador y refrigerante, se introducen:

- isoftalato de dimetilo 873 g
- maleato de dimetilo 72 g
- dietilenglicol 265 g
- trietilenglicol 413 g
- 15. - orto-titanato de tetra-isopropilo 1,5 cc

20. Se calienta en agitación y con débil corriente de nitrógeno, a la presión atmosférica y subiendo progresivamente la temperatura de 20 a 220° C en 1 1/2 horas, y luego en vacío de 2 mm. de Hg, subiendo progresivamente la temperatura hasta 250° C, también en 1 1/2 horas. Se deja descender la temperatura hasta 120° C y se interrumpe el vacío. Se recuperan así:

- metanol 280 g
- trietilenglicol 35 g

Sulfonación:

25. Sobre el poliéster obtenido se vierten, con agitación y a 100° C:

- metabisulfito sódico 50 g
- agua 100 g (introducidos en 1 hora).

30.

Se mantiene durante 5 horas la temperatura a 100-105° C. Se obtiene un producto amarillo, opaco y de fácil solubilidad en

416819



agua caliente. La solución al 20 % es viscosa y opaca.

Viscosidad inherente del producto seco: 0,23.

Los poliésteres sulfonados hidrosolubles que constituyen objeto de este invento presentan propiedades interesantes en 5. múltiples sectores de aplicación.

En el campo de los géneros textiles, sus cualidades propias les confieren un porvenir muy prometedor, sobre todo, como ya se ha indicado en el preámbulo de la solicitud, en el sector del encolamiento.

10. En la práctica antigua, la torsión impartida al hilo de filamento continuo era importante, del orden de varios centenares de vueltas por metro, y confería así a este hilo una consistencia a la abrasión suficiente para el tejimiento. Pero el coste de fabricación para obtener esta torsión era alto. Se ha buscado pues 15. suprimirla reemplazándola progresivamente por un encolamiento tanto más fuerte cuanto más baja era la torsión. Se ha llegado así actualmente a la torsión mínima de 10 a 15 vueltas por metro, impartida únicamente, por el telar de hilatura. Pero entonces los productos de encolamiento convencionales resultan insuficientes para 20. conferir al hilo que sale de la hilatura una resistencia a la abrasión que permita el tejimiento en buenas condiciones.

- Se han preconizado ya diversos productos, tales como homopolímeros del ácido acrílico o metacrílico. Pero, aunque se consiguen buenos resultados con ciertas fibras (como la viscosa, el 25. acetato de celulosa y el nylon) no ocurre lo mismo con las fibras de poliésteres tereftálicos (terylene, Tergal, marcas registradas). Parece que en este caso exista falta de afinidad entre la fibra y el agente de encolamiento. Para obtener una fuerza de adhesión de las briznas entre sí que sea suficiente para el tejimiento, ha 30. sido necesario emplear polímeros que proporcionen películas dúctiles, tales como copolímeros de acrilato de etilo/ácido acrílico.



Sin embargo, estas películas se vuelven ligeramente termopegajosas hacia 40° C y su resistencia mecánica es escasa, lo que acarrea una resistencia mediocre a la abrasión. Los frotos intensos que experimenta el hilo durante el tejimiento, entre  
5. otras partes en el peine del telar, arraman partículas de cola y provocan un depósito pulverulento sobre los órganos de guía del hilo, depósito que se convierte con rapidez en una pasta consistente y adherente al metal. Se llega no obstante a tejer el hilo de poliéster, a condición de que se proceda  
10. con regularidad a una limpieza del peine, de las mallas y de las varillas de separación de las napas.

La frecuencia de esta limpieza puede alcanzar hasta una limpieza cada 16 a 24 horas en el caso de tejido tupido. Se ha propuesto y se utiliza para remediar el inconveniente  
15. del ensuciamiento del telar por los depósitos de cola el depositar una cera lubricante sobre el hilo, como suplemento de la cola, para disminuir los esfuerzos de frote y así eliminar, en parte, el arranque de la cola de encima del hilo. Estos productos céreos tienen eficacia real en el caso del tejido de  
20. compacidad media o escasa, pero no dan solución satisfactoria para los tejidos pesados. Además las ceras más eficaces desde este punto de vista son por lo general productos de eliminación difícil antes de la tinción, porque deben ser lo más hidrófobos que sea posible y tener el mínimo de emulgente tensioactivo, para conservar su capacidad lubricante.  
25.

En la actualidad las cantidades de agente de encolamiento (expresadas en porcentaje de materia seca) que se utilizan corrientemente sobre el hilo de poliéster continuo son  
30. de 3 a 4 % como mínimo, en peso, para hilo que tenga 300 vueltas de torsión por metro, lo que requiere una concentración del baño en materia activa del orden de 6 a 8 % en peso.

En el caso del hilo con torsión directa de hilatura de 10 a 15 vueltas por metro, esta cantidad de cola es insu-

416819



ficiente; se necesita aumentar la concentración del baño en materia activa hasta el 10 % en peso para obtener 5 % en peso de materia seca sobre la cadena.

5. Este aumento de la carga incrementa el ensuciamiento de los órganos del telar en proporción correspondiente; es aquí una de las razones de que se haya desarrollado escasamente la utilización en cadena del hilo de poliéster sin torsión.

10. La aplicación de los productos según este invento como agentes de encolamiento permite remediar los inconvenientes que acaban de describirse. Además, a causa de la mejor adherencia, estos productos pueden utilizarse en dosis más escasa, al paso que aportan mejor protección, contra la abrasión.

15. Se han realizado así ensayos sobre cadenas de 40 hilos por centímetro en hilos de Tergal (marca registrada de la Sociéte Rhône-Poulenc Textile) de 65 deniers 33 briznas. Estas cadenas se han sumergido en una solución acuosa constituida por una formulación de cola realizada con el producto del Ejemplo 1 y luego se han exprimido entre dos cilindros y se han secado. Se han ensayado tres baños de cola, en concentración respectivamente de 3, 4 y 6 % de materia activa en peso.

20. Las cadenas así encoladas se han tejido luego sobre telar para tejer con una reducción de trama de 34 lanzadas por centímetro en armadura de tafetán. Se ha obtenido un tejimiento correcto, sin rotura, y la protección del hilo ha sido tanto más fuerte cuanto más concentrado ha sido el baño de cola. En ninguno de los tres casos se ha producido depósito de cola en el peine al cabo de 50 metros.

30. Unos ensayos comparativos de tejimiento realizados con las mismas cadenas encoladas de productos comerciales corrientes, tales como el Gerol ACR, de la Sociéte Soprosocle, han conducido a una resistencia a la abrasión insuficiente que acarrea roturas durante el tejimiento y un depósito de

416819 12



cola notable sobre el peine después de tejer una longitud de 50 metros.

5. Se ha podido verificar por extracción con agua destilada en el Soxhlet, en medio amoniacal y dosificación de la materia seca en esta agua de lavado, que las cargas de cola seca sobre el hilo correspondían con regularidad a la mitad de la concentración del baño de cola, o sea que el baño de 3 % en peso de materia activa proporcionaba una carga de 1,5 % en peso sobre el hilo. Esto ha sido confirmado por la cantidad de baño diluído arrastrada por la máquina de encolar, pues
10. se ha hallado que 1 kg de hilo arrastraba alrededor de 500 g de baño diluído.

15. La nueva formulación de encolamiento a base de los productos de este invento presenta interés considerable para el tejimiento del hilo de poliéster en condiciones de rendimiento y calidad comparables a las obtenidas con las fibras textiles que están dotadas de facilidad de encolamiento, como el nilón y la viscosa.

20. Las formulaciones de encolamiento según este invento aplicadas sobre hilo de acetato de celulosa y de triacetato de celulosa han dado resultados de tejimiento también interesantes. Hasta ahora, estos hilos no producían dificultad para el tejimiento con empleo de polímeros vinílicos, tanto desde el punto de vista de la buena aglomeración de las briznas entre sí como de la ausencia total de ensuciamiento del telar,
25. salvo la reserva de que la torsión de estos hilos era a lo menos de 80 vueltas por metro, por ejemplo para hilo de 110 decitex 24 briznas. Por motivos de precio de coste, se contempla desde hace algún tiempo el tejimiento del hilo con torsión más débil, por ejemplo de 5 a 15 vueltas por metro,
30. como para el poliéster. Con los productos convencionales, el baño de cola debe concentrarse hasta 6 o 7 % de materia acti-

416819

12 JUL



- va en peso, para depositar alrededor de 4 a 5 % en peso de materia seca sobre la fibra, dosis necesaria para una protección normal del hilo contra la abrasión. Hay que precisar bien que esta carga parece un valor mínimo sin margen de seguridad apreciable, pues el tejimiento no es posible más que con la condición imperativa de utilizar hilo de una limpieza textil particularmente buena, o sea que carezca de briznas elementales rotas sobre los cuerpos o las bobinas que alimentan la pileta del urdidor.
- 5.
10. Se ha tejido hilo de 110 decitex 24 briznas 10 vueltas en acetato de celulosa, sobre una cadena de 40 hilos por centímetro y tramada en telar de 28 lanzadas de trama por centímetro. El baño de cola contenía 4 % en peso de materia seca del producto resultante del Ejemplo 1. Se ha comprobado una capacidad correcta de tejimiento, equivalente en absoluto a la que se obtiene con un encolamiento en un baño de 6 % de materia seca de un producto de los requeridos antes, conocido hasta entonces como una formulación de encolamiento eficaz sobre hilo de acetato de celulosa. A título de comparación,
- 15.
20. se ha intentado tejer una cadena idéntica encolada en un baño de cola concentrado al 4 % en peso de materia seca de Ge-rol ACR, de la Societé Soprosocie. El tejimiento resultó extremadamente difícil y requirió intervenciones permanentes para reparar o eliminar las briznas elementales de hilo que se rompían por efecto de la abrasión originada por el frote de los hilos entre sí y el frote sobre los órganos del telar.
- 25.
30. Resulta pues que los poliésteres solubles según este invento son asimismo de gran eficacia sobre los hilos a base de ésteres de la celulosa. Queda bien entendido que los ejemplos de aplicación que se han expuesto no son en absoluto limitativos y que cabe encolar con buen resultado valiéndose de las formulaciones según este invento otras fibras



textiles, tales como, por ejemplo la viscosa, las fibras acrílicas, las fibras de poliamida, las fibras de vidrio o las fibras a base de cloruro de vinilo.

5. II) SULFONACION PREVIA DEL DIESTER DEL DIACIDO ALIFATICO INSATURADO, SEGUIDA DE CONDENSACION ULTERIOR DE LOS DIVERSOS COMPONENTES

10. Se expone primeramente un ejemplo de la obtención del derivado sulfonado partiendo de maleato de dimetilo, que conduce, después de sulfonación, al sulfosuccinato de dimetilo.

En un matraz redondo de 20 litros, provisto de un dispositivo de calentamiento, de agitador por hélice y de refrigerante y coronado por una ampolla de bromo, se introducen:

- 15. - maleato de dimetilo: 20 moles (2883 g) o sea 2,5 litros
- agua : 80 moles (1440 g).

Se pone en marcha la agitación y se obtiene una suspensión lechosa. En la ampolla de bromo sobrepuesta al matraz se introducen:

- 20. - metabisulfito sódico: 10 moles (1900 g)
- agua : 220 moles (3960 g)

25. Se aumenta primeramente la temperatura del matraz hasta las cercanías de 95° C y luego se introduce la carga en porciones alícuotas de 300 a 500 cc, de tal modo que la temperatura se mantenga por sí misma entre 93 y 98° C. Cuando se ha introducido toda la solución de metabisulfito sódico (lo que requiere unos 50 minutos), se mantiene todavía la temperatura a 100° C durante una hora. El rendimiento de la reacción es de 98 %.

30. Se deja cristalizar durante una noche y se filtra sobre vidrio frito. Se obtiene así, con un rendimiento de 51 %, un producto que se seca a 60° en estufa ven

416819



12 JUL

tilada.

A continuación se exponen, a título no limitativo, ejemplos de realización del invento utilizando el sulfosuccinato de dimetilo cuya obtención acaba de describirse.

5.

Ejemplo 8

Se cargan en un reactor:

- ácido isoftálico 315,4 g
- sulfosuccinato de dimetilo 24,8 g
- dietilenglicol 233,2 g
- 10. - orto-titanato de tetra-isopropilo 0,6 cc

Se realiza, bajo corriente de nitrógeno, primeramente un ascenso rápido de la temperatura de 20 a 160° C, lo que ocupa alrededor de una hora, y luego un ascenso más lento (160 a 200° C en tres horas). Se mantiene esta temperatura de 200° C por dos horas todavía.

Durante este período se extraen alrededor de 55 cc de una mezcla de agua y metanol. Luego, y siempre a 200° C y en vacío de 2 a 3 mm de mercurio, se retira el exceso de dietilenglicol (20 cc aproximadamente), lo que requiere de 2 a 3 horas. Luego se cuela el poliéster mientras está caliente y se le recoge en estado sólido y anhidro.

La solución acuosa al 30 % del producto obtenido presenta aspecto lechoso. A concentración de 0,25 % en la mezcla de fenol/tetracloruro de acetileno, tiene una viscosidad inherente  $\eta_{inh}$  de 0,15 dl/g<sup>-1</sup>.

Las otras características son:

- Indice de acidez  $I_A = 41,8$  mg de KOH/g
- Indice de hidroxilo  $I_{OH} = 5,16$  "
- Masa molecular en número medio  $M_n = 2200$
- 30. Contenido de azufre del polímero obtenido S (%) = 0,83 (en teoría : 0,67)



416819

Ejemplo 9

Se cargan en un reactor:

- |    |                                     |         |
|----|-------------------------------------|---------|
|    | - ácido isostálico                  | 315,4 g |
|    | - sulfosucinato de dimetilo         | 24,8 g  |
| 5. | - dietilenglicol                    | 212,2 g |
|    | - orto-titanato de tetra-isopropilo | 0,6 cc. |

Las condiciones de condensación son las mismas que las del Ejemplo 8.

10. La solución acuosa al 20 % del producto obtenido presenta aspecto lechoso, pero se vuelve límpida después de neutralización con  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Sus características son:

- |     |            |   |                                       |
|-----|------------|---|---------------------------------------|
|     | $M_{inh.}$ | = | 0,22 dl/g <sup>-1</sup>               |
|     | $I_A$      | = | 34,3 mg de KOH/g                      |
| 15. | $I_{OH}$   | = | 0                                     |
|     | $M_n$      | = | 3150 (en lugar de 2200 del Ejemplo 1) |
|     | S (%)      | = | 0,71 (en teoría : 0,67).              |

Ejemplo 10

Se cargan en un reactor :

- |     |                                     |         |
|-----|-------------------------------------|---------|
| 20. | - ácido isoftálico                  | 305,5 g |
|     | - sulfosuccinato de dimetilo        | 39,7 g  |
|     | - dietilenglicol                    | 233,2 g |
|     | - orto-titanato de tetra-isopropilo | 0,6 cc  |

25. Las condiciones para la condensación son las mismas que en el Ejemplo 8, pero la temperatura máxima es de 190° C.

La solución acuosa al 20 % es opaca y se vuelve transparente después de neutralización ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Tiende a formar un gel opaco al cabo de algunos días de almacenamiento. Este gel es reversible por calentamiento a 70° C.

30. Las características son :

= 19 =

416819

12 JUN



5.  $\eta_{inh.}$  = 0,13 dl/g<sup>-1</sup>  
 $I_A$  = 27,7 mg de KOH/g  
 $I_{OH}$  = 31,9 "  
 $M_n$  = 1750  
 $S$  (%) = 1,02 (en teoría: 1,06)

Ejemplo 11

Se cargan en un reactor:

- ácido isoftálico 289,0 g
- sulfosuccinato de metilo 64,7 g
- 10. - dietilenglicol 233,2 g
- orto-titanato de tetra-isopropilo 0,6 cc

Las condiciones para la condensación son las mismas que en el Ejemplo 8.

15. La resina resultante es prácticamente incolora, ligeramente quebradiza. La solución acuosa al 30 % es completamente límpida.

Las características son:

20.  $\eta_{inh.}$  = 0,16 dl/g<sup>-1</sup>  
 $I_A$  = 15,9 mg de KOH/g  
 $I_{OH}$  = 20,8 "  
 $M_n$  = 2850  
 $S$  (%) = 1,71 (en teoría: 1,71)

Ejemplo 12

25. Se trata de la misma estructura que en el Ejemplo 11, pero efectuada en equipo de tamaño mediano y sin exceso de glicol.

30. En un reactor de vidrio de 40 litros, del tipo Pfaudler, provisto de una columna con colector, de agitador y de admisión de nitrógeno, se introducen con agitación los productos de base en el orden siguiente:

416819

12



- dietilenglicol	10,610 kg
- orto-titanato de tetra-isopropilo	30 cc
- sulfosuccinato de dimetilo	3,224 kg
- ácido isoftálico	14,442 kg.

5. Se calienta con agitación (cuya velocidad se regula a 150 vueltas por minuto, mientras que el caudal de nitrógeno es de 90 litros por hora).

10. El ascenso de la temperatura desde 20 hasta 200° C se realiza en 8 horas. Se mantiene esta temperatura por 2 horas todavía antes de proceder a la puesta en vacío.

15. La puesta en vacío debe ser progresiva, para evitar el arrastre brutal de los reactivos que no hayan reaccionado. Se rebaja la presión de 760 a 15 mm de Hg en una media hora y luego se la mantiene entre 10 y 15 mm por 5 a 6 horas, con débil paso de nitrógeno (necesario para el stripping).

Se mantiene la temperatura a 200° C y, después de restablecer la presión atmosférica, se extrae primeramente el agua de condensación (4,2 litros) y luego se cuele en placas, guarnecidas de hojas de teflón el producto buscado.

20. La resina obtenida presenta color amarillo pálido hasta amarillo.

Tiene las características siguientes:

25.	$\eta$ inh.	=	0,17 dl/g <sup>-1</sup>
	$I_A$	=	28,0 mg de KOH/g
	$I_{OH}$	=	10,7 "
	$\bar{M}_n$	=	2700
	S (%)	=	1,43 (en teoría: 1,71).

La solución acuosa al 20 % presenta aspecto lechoso. Es estable en el tiempo.

30. Ejemplo 13

Se cargan en un reactor :

416819



- ácido isoftálico 232,4 g
- sulfosuccinato de dimetilo (sal sódica) 148,8 g
- dietilenglicol 233,2 g
- orto-titanato de tetra-isopropilo 0,6 cc

5. Las condiciones para la condensación son las mismas que en el Ejemplo 8. El producto resultante presenta las características siguientes:

- $I_A$  = 21,4 mg de KOH/g
- $I_{OH}$  = 9,7 "
- $M_n$  = 3250
- S (%) = 3,4 (en teoría : 3,8)

Tensión superficial = 55,5 dinas/cm<sup>-1</sup>  
(en solución acuosa al 1% y a 20°C).

15. La solución acuosa al 30 % de este producto es absolutamente límpida. A concentración de 0,25 % en la mezcla de fenol/tetracloruro de acetileno, presenta una viscosidad inherente de 0,9 dl/g<sup>-1</sup>.

Ejemplo 14

Se cargan en un reactor:

- 20. - ácido isoftálico 166 g
- sulfosuccinato de dimetilo 248 g
- dietilenglicol 233,2 g
- orto-titanato de tetra-isopropilo 0,6 cc

25. Las condiciones para la condensación son las mismas que en el Ejemplo 8. La resina obtenida es prácticamente incolora y quebradiza y de buena estabilidad.

Sus características son las siguientes:

- $\eta_{inh}$  = 0,095 dl/g<sup>-1</sup>
- $I_A$  = 34,8 mg de KOH/g
- $I_{OH}$  = 22,8 "

416819

12



$\bar{M}_n$	=	1820
S (%)	=	5,2 (en teoría: 6.1)
Tensión superficial	=	53 dinas/cm <sup>-1</sup>
(en solución acuosa al 1% y a 20° C).		

5.

A continuación se expone un ejemplo de la obtención del derivado sulfonado partiendo de maleato de etilenglicol, lo que conduce, después de sulfonación, al sulfosuccinato de dietilenglicol.

10.

En un matraz redondo provisto de dispositivo de calentamiento, agitación por hélice y refrigerante y coronado por una ampolla de bromo, se introducen:

- maleato de etilenglicol:	1 mol o sea 292 g
- agua	: 368 g

15.

Se lleva la temperatura a 80° C y en la ampolla de bromo sobrepuesta al matraz se introducen:

- metabisulfito sódico:	0,4 moles, o sea 76 g
- agua	: 100 g

20.

La lechada resultante se introduce poco a poco en el matraz de manera que se mantenga una temperatura de 80° C. El tiempo de la adición es de 26 minutos. Se agregan 268 g de agua, para obtener una solución de sulfosuccinato al 50 %, y se calienta por dos horas a 90° C.

25.

La solución así obtenida sirve para obtener un poliéster sulfonado.

#### Ejemplo 15

Se cargan en un reactor:

- ácido isoftálico	166 g
- solución al 50 % de sulfosuccinato de etilenglicol	736 g
- dietilenglicol	21,2 g
- orto-titanato de tetra-isopropilo	0,6 cc.

30.

416819



5. Se procede a un ascenso de la temperatura bajo corriente de nitrógeno, al principio rápidamente hasta 100° C y luego, progresivamente, hasta 170° C. Luego se destila y se remonta la temperatura hasta 200° C. A continuación se da fin a la condensación; la duración total de ésta ha sido de 5 horas.

10. Seguidamente se destila el exceso de dietilenglicol en vacío de 20 mm de mercurio, durante 3 1/2 horas. Luego se cuele en caliente el poliéster. El producto sulfonado que así se obtiene es de color anaranjado rojizo, sólido en frío y soluble en agua.

Ejemplo 16

Se cargan en un reactor:

- |     |   |        |
|-----|---|--------|
| 15. | - ácido isoftálico  | 166 g  |
|     | - solución de sulfosuccinato de dietilenglicol concentrada hasta el 80% | 117 g  |
|     | - dietilenglicol  | 90 g   |
|     | - orto-titanato de tetra-isopropilo                                     | 0,6 cc |

20. Se actúa en las condiciones del Ejemplo 15. Se obtiene un producto semejante al anterior, ligeramente más higroscópico.

Estos poliésteres se han ensayado también como agentes de encolamiento en las condiciones ya descritas antes.

25. Con los tres baños de cola utilizados para el encolamiento de cadenas de hilos de Tergal, no se ha observado depósito de cola en el peine al cabo de 50 metros.

30. Asimismo, para el encolamiento del hilo de acetato de celulosa con un baño de cola que contenía 4 % en peso (en materia seca) del producto del Ejemplo 11, se ha comprobado una capacidad de tejimiento completamente correcta.

Aparte de las aplicaciones textiles cabe señalar la utilización posible de todos estos poliésteres sulfonados

416819

12 JUL



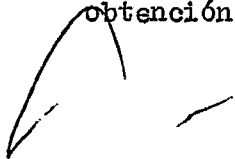
hidrosolubles, cualquiera que sea su modalidad de obtención, como adhesivos termosensibles dispersables en agua, aplicación que es particularmente apta para el sector del papel o de las películas plásticas (celofana, milar, etcétera). Se los puede utilizar también como material de embalaje en forma de contenedor pelicular soluble en agua, el cual puede encerrar tanto un sólido como un líquido.

= . =

REIVINDICACIONES

10. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes francesas nº 72.26 094 del 13 Julio de 1972 y nº 73.01 358 del 10 Enero de 1973.

15. 1.- Procedimiento para la preparación de nuevos poliésteres sulfonados hidrosolubles, <sup>aptos</sup> como adhesivos termosensibles dispersables en agua y como embalaje en forma de contenedor pelicular soluble en agua, y como agentes de encolamiento de las fibras textiles, confiriendo al hilo una resistencia a la abrasión suficiente para permitir el tejimiento en buenas condiciones, cuyos poliésteres sulfonados son resultantes de la policondensación de un diácido aromático, su anhídrido o su diéster, o un diácido alifático insaturado, su anhídrido o su diéster, con un glicol saturado, caracterizado en que la sulfonación se realiza sobre las cadenas alifáticas insaturadas bien por un tratamiento ulterior de sulfonación del producto de policondensación de los diversos componentes, o bien por una sulfonación previa del diéster del diácido alifático insaturado, conduciendo, en este caso, a un diéster sulfonado saturado que luego se hace reaccionar con los dos otros componentes de la reacción de policondensación, resultando en la obtención directa del poliéster sulfonado hidrosoluble





- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el componente de policondensación diácido aromático o su anhídrido, es el ácido ortoftálico, el ácido isoftálico, el ácido tereftálico, un diácido con varios núcleos bencénicos o un ácido aromático de cadena alifática; y en que los diésteres de estos ácidos son los diésteres metílico, etílico, propílico y butílico.
- 5.
- 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que el componente de policondensación diácido alifático insaturado o su anhídrido, es el ácido maleico, el ácido fumárico o el ácido itacónico y en que los diésteres de estos ácidos son los diésteres metílico, etílico, propílico y butílico.
- 10.
- 4.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que el diéster alifático sulfonado resulta de la sulfonación previa de un diéster de diácido alifático insaturado, seleccionado entre los diésteres de los ácidos maleico, fumárico e itacónico, y la sulfonación se verifica por medio de un agente de sulfonación tal como el bisulfito sódico o el metabisulfito sódico.
- 15.
- 20.
- 5.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que el componente de policondensación glicol saturado, es el etilenglicol, un propilenglicol, un butilenglicol, un glicol con núcleos aromáticos o un polietilenglicol.
- 25.
- 6.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que la policondensación se realiza por calentamiento durante 2 a 15 horas a temperatura que asciende progresivamente hasta 180-270° C y en que la sulfonación se efectúa a temperatura de 20 a 100° C, por un tiempo de 1 a 6 horas, en presencia de un poco de agua y con presión atmosférica o bajo presión.
- 30.

A

416819



7.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que el agente de sulfonación es el bisulfito sódico o el metabisulfito sódico.

8.- Procedimiento para la preparación de nuevos poliésteres sulfonados hidrosolubles.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 26 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 12 Julio 1973

p.a.

JAIME ISERN

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO

mpc.