



PATENTE DE INTRODUCCION  
=====

Ref: ICI CASE F.11774 Z.

C08G

428541

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

Procedimiento para la policondensación de bis-hi  
droxialquilésteres de ácidos dicarboxílicos aro-  
máticos.

=====

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad bri  
tánica, residente en Imperial Chemical House,  
Millbank, London, S.W.1., Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a un procedimiento  
para la policondensación catalítica de bis-hidro-  
xialquilésteres de ácidos dicarboxílicos aromáti-  
cos.

5

En la preparación de poliésteres lineales



5 aromáticos, se pueden emplear diácidos aromáticos así como sus derivados. No obstante, normalmente las materias primas son diésteres de alcoholes alifáticos inferiores y preferiblemente el éster dimetílico. En presencia de un catalizador de intercambio de éster, este dimetiléster se vuelve a esterificar entonces con un diol y este producto de reacción se convierte directamente en polímero a una temperatura elevada y presión reducida en presencia de un catalizador de policondensación.

10 Los catalizadores de policondensación preferibles son borato de zinc, óxido de cerio, óxido de plomo, óxido de germanio y trióxido de antimonio. Otros compuestos catalípticos son compuestos de antimonio solubles en la mezcla de reacción, sales de ácidos monocarboxílicos alifáticos y aromáticos de elementos del tercer y cuarto grupos, así como sulfatos, cloruros y óxidos, por ejemplo dióxido de titanio y trióxido bórico. Otros catalizadores adicionales conocidos son aluminatos alcalinos y alcalinotérreos, y acetato de cadmium, cobalto, manganeso y zinc.

20 Los compuestos de antimonio son de especial interés puesto que influyen en la reacción de tal manera que se obtiene un policondensado, tan solo ligeramente coloreado. La mayoría se emplean en combinación con un catalizador de intercambio de éster, por ejemplo óxido de plomo, acetato de cobalto, acetato de estaño, acetato de bario, o acetato de calcio. Cuando se utiliza dióxido de antimonio, el catalizador debe emplearse en dispersión, puesto que dicho trióxido de antimonio disuelve solamente con dificultad considerable en glicol.

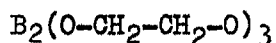
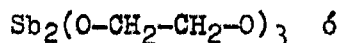
30 En la patente británica nº 740.381 se reivindica un



procedimiento para elaborar polimetilentereftalato altamente  
poliméricos por policondensación de un di(hidroxiálquil)te-  
reftalato en presencia de un compuesto de antimonio, como ca-  
talizador. Entre los compuestos de antimonio propuestos se  
5 encuentran las sales de ácido orgánicos o inorgánicos, pero  
la introducción de materias extrañas en la mezcla de la reac-  
ción suele causar dislocación y degradación de los polímeros  
formados. Además, pueden causar corrosión del aparato.

Se ha averiguado que cuando se calienta trióxido de  
10 antimonio o trióxido bóricos con etilenglicol, el agua se se-  
para y, cuando se enfría, se obtienen cristales muy puros,  
que son un compuesto químico de antimonio o boro y el glicol,  
y que dichos compuestos son buenos catalizadores para la po-  
licondensación de di(hidroxiálquilésteres) de ácidos dicarbo-  
15 xílicos aromáticos cualquiera que sea la reacción por la que  
se obtienen dichos compuestos dihidroxi.

El presente invento comprende un procedimiento para  
policondensación de di(hidroxiálquilésteres) de ácidos di-  
carboxílicos aromáticos, y que se caracteriza porque como ca-  
20 talizador para la condensación de poliéster se emplean com-  
puestos de antimonio o boro en glicol de la fórmula



Preparados antes de establecerse la reacción de policonden-  
25 sación.

La reacción tiene lugar igualmente con compuestos de  
antimonio o boro de otros dioles tales como di- y trietilen-  
glicol, pero los compuestos formados son tan solubles que  
cristalizan en grado ligero o no cristalizan en modo alguno.

30 Los óxidos de boro o antimonio para la condensación



de poliéster se pueden tratar primero térmicamente con etilen glicol y la mezcla de reacción de los compuestos de glicol metálico cristalizados y separados se puede utilizar convenientemente como catalizador en la policondensación de compuestos dihidroxialquílicos de ácidos dicarboxílicos aromáticos. Los nuevos compuestos de antimonio glicol ofrecen la ventaja, no obstante, de que se pueden obtener en un estado muy puro por recristalización, y disuelven muy bien en dioles y en el medio de reacción y son muy activos como catalizadores de policondensación y dan polímeros prácticamente incoloros con gran viscosidad.

Es un hecho particularmente interesante el que además del antimonio no haya presente sustancias extrañas, con lo que se excluye cualquier posible influencia perjudicial de la reacción sobre la calidad del polímero.

La concentración óptima de catalizador de policondensación varía entre 0,1 y 0,03 %. La cantidad de catalizador que se ha de utilizar no es un factor crítico. Tan solo es importante con mirar una influencia suficiente sobre la velocidad de reacción sin influir perjudicialmente en el color de los productos finales. El catalizador se puede añadir al medio de reacción donde se forma el dihidroxialquiléster antes o después de la esterificación y, si se desea, en presencia de un catalizador de intercambio de éster.

Este nuevo catalizador es un catalizador de policondensación en la preparación de todos los poliésteres lineales aromáticos. No obstante es muy importante en la preparación de polientereftalato, cuando se parte de productos de intercambio de éster de dimetiltereftalato con glicol. Puede ser conveniente utilizarlo en procesos continuos y también en



procesos de policondensación en solución suspensión o en fundido.

Los ejemplos que siguen ilustran el presente invento sin limitar, no obstante, su alcance. Las cantidades se dan en partes en peso.

EJEMPLO 1

A. Preparación del Catalizador-Antimonio glicol.

Se hirvieron 100 gramos de trióxido de antimonio con 800 cm<sup>3</sup> de etilenglicol hasta que cesó la destilación de vapores al punto de ebullición por debajo de 125-150°C. El líquido destilado dió por fraccionación 17 cm<sup>3</sup> de líquido, que hervía a aproximadamente 100°C (calculado para el agua: 18,48 cm<sup>3</sup>). La solución templada restante se filtró y se obtuvo al enfriarse cristales perfectamente formados. Para fines analíticos, estos cristales se volvieron a cristalizar en etilenglicol anhidro, lavado repetidamente con dioxano y secado a presión reducida. Tanto la cantidad de agua separada como el análisis elemental demostraron que la composición del producto correspondía a la fórmula Sb<sub>2</sub>(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>3</sub>. Los cristales obtenidos eran solubles con gran facilidad en glicol y en butanodiol-1:4) donde el trióxido de antimonio es prácticamente insoluble.

B. Preparación del Catalizador. Boro-glicol.

Se hirvieron 100 gramos de óxido bórico con 350 cm<sup>3</sup> de etilenglicol hasta que cesó la destilación de vapores al punto de ebullición por debajo de 125-150°C. El líquido destilado dió por fraccionación 75 cm<sup>3</sup> de un producto con un punto de ebullición alrededor de 100°C (calculado para el agua 77,1 cm<sup>3</sup>). La solución templada se filtró y dió al enfriarse cristales bien formados. Para fines analíticos estos



cristales se lavaron repetidamente con dioxano anhidro. Tanto la cantidad de agua separada como el análisis elemental indica el hecho de que la posición del producto corresponde a la fórmula:  $B_2(O-CH_2-CH_2-O)_3$ .

5           Estos cristales funden a  $173^{\circ}C$  y son extremadamente solubles en glicol y en butanodiol (1:4).

EJEMPLO 2

10           Se calentaron 100 partes de dimetiltereftalato y 100 partes de etilenglicol con 0,01 parte de óxido de zinc a  $200^{\circ}C$  con lo que solamente se destiló metanol. Al cabo de unos 90 minutos, terminó el escape de metanol y la mezcla se vi-  
15           tió en un tubo de vidrio que contenía 0,044 partes de compues- to de antimonio glicol y se calentó en un baño de vapores de dimetilftalato, punto de ebullición  $282^{\circ}C$  (todas las partes  
20           indicadas anteriormente son en peso). Al comienzo se separa- ba mucho glicol. Una vez que esta separación se hubo reduci- do notablemente, se dejó que prosiguiera la reacción por espa-  
25           cio de tres horas bajo una fina corriente de nitrógeno y se aumentó el vacío. Es aconsejable interrumpir el vacío perió- dicamente introduciendo nitrógeno. Al final de la reacción, se enfrió el tubo de reacción. Disuelto en una mezcla de 40 partes de tetracloroetano por 60 partes de fenol(partes en pe-  
so), el polímero obtenido muestra un  $[\eta]$  de 0,54 medido a  $25^{\circ}C$  ( $\eta$  se refiere a la viscosidad intrínseca, veanse las  
normas Británicas 1755, 1951, página 27).

EJEMPLO 3

30           Se reesterificaron primero 100 partes de dimetilteref- talato y 75 partes de etilenglicol y después se policondensa- ron como en el ejemplo 2, en presencia de 0,015 partes de aca-  
tato de zinc y 0,044 partes de compuesto de antimonio glicol



(partes en peso). La reestiverificación se completa al cabo de 90 minutos y la policondensación exige aproximadamente 2 horas y media. El polímero fundido se puede utilizar fácilmente para la fabricación de hilos y se puede estirar en frío. Es de un color amarillo muy pálido y brillante.  $[\eta]$ : 0,69.

#### EJEMPLO 4

Se reesteverificaron 100 partes de dimetiltereftalato y 92 partes de butanodiol-(1:4) por espacio de dos horas en presencia de 0,03 partes de acetato de zinc y 0,058 partes de compuesto de antimonio glicol (partes en peso). Después se calentó el tubo por espacio de tres horas en vapor de dietilenglicol (245°C). El polímero obtenido es brillante y de color amarillo muy pálido y funde a 220-224°C.  $[\eta]$ : 0,48.

#### EJEMPLO 5

Se calentaron 100 partes de dimetiltereftalato, 5 partes de butanodiol-(1:4) y 66,8 partes de etilenglicol por espacio de dos horas a 200°C en presencia de 0,03 partes de acetato de zinc y 0,04 partes de compuesto de antimonio glicol (partes en peso) y después se policondensaron por espacio de tres horas al vacío a 282°C. El polímero obtenido era de color amarillo pálido y fundía a 235-238°C.  $[\eta]$ : 0,58.

#### EJEMPLO 6

Se esterificaron 100 partes de dimetiltereftalato, 30,6 partes de butanodiol-(1:4) y 49 partes de etilenglicol por espacio de dos horas a 200°C en presencia de 0,03 partes de acetato de zinc y 0,04 partes de compuesto de antimonio glicol (partes en peso) y después se condensaron por espacio de tres horas a 245°C. El polímero obtenido era prácticamente incoloro y fundía a 188-190°C.  $[\eta]$ : 0,41.



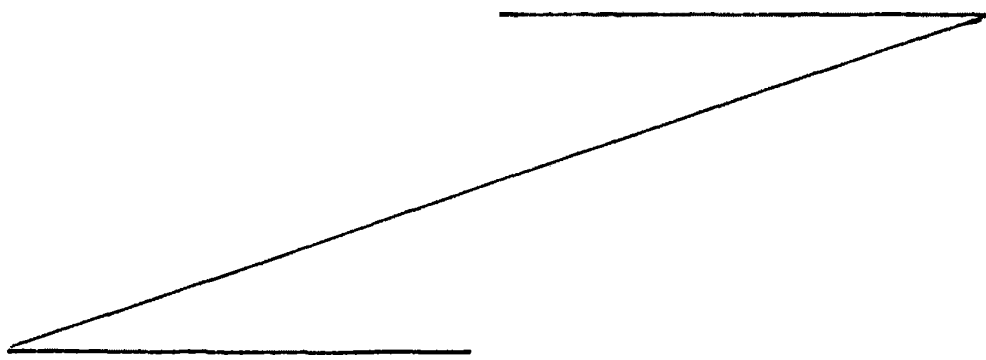
EJEMPLO 7

5 Se calentaron 100 partes de dimetiléster de di-(p-carboxifenil)-sulfona y 60 partes de hexanodiol por espacio de 90 minutos a 200°C en presencia de 0,015 partes de litargio y 0,44 partes de compuesto de antimonio glicol (partes en peso), y después se policondensaron por espacio de tres horas a 282°C. El polímero obtenido fundía a 249-252°C.  $[\eta]$ : 0,30.

EJEMPLO 8

10 Se calentaron 100 partes de dimetiléster de ácido o-carboxidrocinnámico y 61 partes de etilenglicol por espacio de 90 minutos a 200°C en presencia de 0,3 partes de acetato de zinc y 0,06 partes de compuesto de antimonio glicol y después se policondensaron durante 4 horas a esta temperatura y a presión reducida. El polímero obtenido era una masa amarilla pegajosa:  $[\eta]$ : 0,1.

15 Los cuatro ejemplos siguientes demuestran la actividad de los compuestos de antimonio glicol y los compuestos de boro glicol como catalizadores en la policondensación de un ácido dicarboxílico aromático y glicol en cantidades equivalentes en presencia del mismo catalizador de intercambio de éster. La polimerización se realizó del mismo modo que en el ejemplo 2.





Acido dicarboxílico aromático, partes en peso	Glicol partes en peso	Catalizador de intercambio de éster, partes en peso	Catalizador de policondensación, anti- monio glicol = Sbgl, Boro- glicol = Bgl	Punto de fusión, °C del polímero	Viscosidad intrínseca, centipoises, de polímero
<u>Ejemplo 9</u> 100 dimetil-tereftalato	75 etilenglicol	0,015 acetato de zinc	0,045 Sbgl 0,5 Bgl	92-94 105-107	0,30 0,30
<u>Ejemplo 10</u> 80 dimetil-isolftalato 20 dimetil-tereftalato	75 etilenglicol	0,015 acetato de zinc	0,044 Sbgl 0,15 Bgl	144-146 124-126	0,35 0,42
<u>Ejemplo 11</u> 100 dimetil éster de di(p-carboxibenzil)-sulfona	37 etilenglicol 39 dietilenglicol	0,015 PbO	0,05 Sbgl 0,6 Bgl	250-260 238-240	0,63 0,46
<u>Ejemplo 12</u> 90 dimetil-tereftalato 10 dimetil-éster de di(p-carboxifenil)-sulfona	75 etilenglicol	0,02 acetato de zinc	0,05 Sbgl 1,00 Bgl	220-224 214-216	0,75 0,46



EJEMPLO 13

5 En un recipiente de acero inoxidable de aproximadamen-  
te 10 cm de diámetro que se calentaba eléctricamente y está  
provisto de agitador, se mezclaron 1000 partes de dimetilte-  
reftalato y 750 partes de etilenglicol junto con 0,15 partes  
de acetato de zinc y 0,45 partes de compuesto de antimonio  
glicol (partes en peso). Al cabo de dos horas y media acabó  
el desprendimiento de metanol y la temperatura se elevó en-  
tonces gradualmente y se redujo la presión. Finalmente se  
10 produjo la policondensación a 275°C y una presión de 1 a 2  
mm de mercurio y llevó aproximadamente 2 horas y media. Des-  
pués el polímero fundido se depositó en un baño de agua con  
ayuda de nitrógeno comprendido a través de aberturas previs-  
tas en el fondo del recipiente y los hilos así obtenidos se  
15 cortaron en trozos de tres a 5 mm de longitud. El polímero  
obtenido era prácticamente incoloro y tenía un  $[\eta]$  de 0,8.  
Poseía propiedades de formación de fibras y las propias fi-  
bras se podrían estirar en frío. Con la ayuda de una estrui-  
dora se podrían convertir fácilmente en excelentes películas  
y láminas.  
20

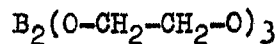
- N O T A -

25 Descrita suficientemente la naturaleza del invento  
así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacer-  
se constar que las disposiciones anteriormente indicadas,  
son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no  
alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye  
la esencia del referido invento y por lo que se solicita  
Patente de Introducción por 10 años en España, sobre: PROC-  
EDIMIENTO PARA LA POLICONDENSACION DE BIS-HIDROXIALQUILÉSTER  
DE ACIDOS DICARBOXILICOS AROMATICOS; caracterizándose por lo  
30



siguiente:

1<sup>a</sup>.- Procedimiento para la policondensación de bis-hidroxi-  
alquilésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos, caracte-  
rizado porque se utilizan compuestos de glicoles de antimo-  
nio o boro, fórmula:



como catalizadores para la condensación de poliéster.

2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-  
rizado porque se utiliza el compuesto de glicol después de la  
recristalización.

3<sup>a</sup>.- Procedimiento para la policondensación de bis-hi-  
droxi-  
alquilésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos, tal  
y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 11 hojas, escritas a máquina  
por una sola cara.

Madrid 10 FEB. 1975

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

A. GONZÁLEZ AGUIRRE Y CUBEL  
s. p. Filiales: L. Geste Formánder