

23 ABR. 1963

P. 24.021

Pos VGF 1123 Sp



284697

284697

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 31 de enero de 1963, con el nº 284.697

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de VEREINIGTE GLANZSTOFF FABRIKEN A.G., entidad alemana, establecida en Glanzstoff-Haus, Wuppertal-Elberfeld, Alemania, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE POLIESTERES  
MODIFICADOS"

-----

Han sido ya descritos varios procedimientos para facilitar y aumentar la receptividad de los poliesteres procedentes de esteres diglicólicos del ácido tereftálico para los colorantes en dispersión, mediante una modificación de la sustancia poliéster, especialmente mediante la preparación de copolicondensados. A este respecto se conocen copolicondensados de ácido tereftálico, de etilén glicol y de otros glicoles, como butano diol y pentano diol, o también copolicondensados de etilén-glicol, ácido tereftálico y otros ácidos, como ácido isoftálico o la sal monosódica del ácido

5  
10

23



284397

5-sulfonisoftálico.

5 Pero todos estos copolicondensados llevan inherente la desventaja de que sus puntos de reblandecimiento están fuertemente disminuídos frente a los de los poliesteres puros no modificados. En efecto, el poliéster que contiene la sal monosódica del ácido 5-sulfoisoftálico tiene también una afinidad frente a colorante básicos, aunque debido a la fácil saponificación de estos polímeros sólo se puede aprovechar difícilmente esta ventaja de coloración. Los procedimientos de coloración corrientes para los materiales de poliéster pueden emplearse o bien sólo con gran precaución, o no se pueden utilizar en absoluto, como por ejemplo el tratamiento posterior reductor. Incluso en intervalos de pH neutro estos productos muestran todavía una inestabilidad notable frente a los agentes hidrolizantes. Los productos formados a partir de tales copolicondensados, como hilos o fibras o textiles hechos con estas fibras, muestran además una recuperación de arruga desventajosamente disminuída, especialmente en estado húmedo, lo que está en relación causal con la elevada absorción de humedad del material polímero.

15 20 Se ha descubierto ahora que se puede llegar a poliesteres modificados de esteres diglicólicos del ácido tereftálico con propiedades esencialmente mejoradas, si como agente modificador, se añade el éster del ácido policarbonado 4,4'-dioxidifenil-2,2-propano a los tereftalatos poliglicólicos al principio o durante la reacción de policondensación que conduce a su preparación, en una cantidad de hasta 15% en peso, preferentemente de 3 a 6% en peso, y se termina la condensación de la manera corriente.

25 30 El éster del ácido policarbonado añadido en forma pulverulenta o granulada, se disuelve en la masa de reacción



284397

poco después de su adición, pudiendo ser fácilmente distribuido en el material de reacción mediante agitación mecánica. Como agentes modificadores son adecuados especialmente los esteres de los ácidos 4,4'-dioxidifenil-2,2-propano-policarbónicos de un peso molecular medio de 50 a 70.000. La transesterificación y la policondensación se pueden realizar en presencia de catalizadores metálicos conocidos, como por ejemplo acetato de zinc y trióxido de antimonio.

Los poliesteres modificados de acuerdo con la invención, se caracterizan por que presentan un punto de reblandecimiento sólo insignificanamente rebajado frente al de los poliesteres no modificados. Por ejemplo, un tereftalato de polietilén glicol modificado con un 10% en peso del éster policarbónico, reblandece sólo de 4 a 5°C por debajo de un tereftalato de polietilén-glicol puro. Los productos formados a partir de los poliesteres modificados de acuerdo con la invención, como hilos o fibras o textiles preparados a partir de éstas, están por completo desprovistos de amarilleamiento, poseen por el contrario la mayor parte un color propio más claro que los productos formados a partir de poliesteres no modificados, y muestran una buena recuperación a la arruga tanto en estado seco como en estado húmedo, siendo muy estables frente a los productos químicos que tienen acción saponificante.

Los poliesteres de acuerdo con la invención y los productos formados a partir de ellos, pueden colorearse muy profundamente con colorantes en dispersión, recomendándose para ello, como para todos los teñidos de poliesteres, el empleo de portadores. La actividad mejoradora de las propiedades de tinción de los poliesteres del éster del ácido policarbónico

284697

23



a añadir según la invención, es tan grande que para una adición de 3 a 6% en peso de éster del ácido policarbónico se llega ya a productos extraordinariamente tingibles. Para el teñido se pueden utilizar todos los procedimientos de teñido sin restricciones, utilizables para el teñido de poliésteres, ya que poseen frente a los agentes de actividad saponificante una estabilidad igualmente buena que los tereftalatos de poliglicoles no modificados.

10 Pero la adición de esteres de ácidos policarbónicos produce también sorprendentemente una considerable mejora de la resistencia térmica de los poliésteres, especialmente a temperaturas por encima de sus puntos de fusión. En los tereftalatos de poliglicol no modificados y también en los copolicondensados conocidos se inician después de la fusión reacciones de degradación que transcurren con relativa rapidez y que conducen no sólo a una fuerte disminución del grado de polimerización y con ello de la viscosidad del poliéster, sino que también producen productos de descomposición que permanecen en el polímero y dificultan su deformación y la capacidad de elaboración de estos productos de deformación. Los poliésteres modificados de acuerdo con la invención por el contrario, poseen una estabilidad a la fusión considerablemente mejorada. Mientras que el tereftalato de polietilenglicol puro y fundido por ejemplo a 280°C, experimenta en el espacio de 30 minutos una disminución de viscosidad de 25 a 27, la viscosidad del tereftalato de polietilén glicol fundido, preparado de acuerdo con la invención y que contiene un 5% de éster del ácido 4,4'-dioxidifenil-2,2-propano policarbónico, disminuye para la misma temperatura y tiempo en sólo un 12%; esta ventaja repercute de manera favorable especialmente en poliésteres a artículos obtenidos

284697



por colada por inyección. Además, la modificación de acuerdo con la invención hace más lenta la velocidad de cristalización de los tereftalatos de poliglicol, lo cual facilita su deformación y mejora la estabilidad de forma de los productos deformados.

5 Ejemplo 1

50 kilos de tereftalato de dimetilo se transesterificaron con 44,5 kilos de etilén-glicol, en presencia de 0,015% en peso de acetato de zinc y 0,02% en peso de trióxido de antimonio, en un autoclave provisto de agitador y con  
10 columna de destilación. Los componentes de la reacción se calentaron hasta 160°C, elevándose la temperatura del material de reacción hasta 200°C en el espacio de las 2 horas siguientes, para separar el metanol liberado. Mediante otra elevación más de temperatura hasta 230°C, se separaron por destilación seguidamente todavía 14 litros de glicol. 3 kgs. de éster del ácido 4,4'-dioxidifenil-2,2-propano-policarbónico que  
15 poseía un peso molecular medio de 50.000 y una viscosidad en solución de 1,67 (medida como solución al 1% a 20°C en m-cresol), se incorporaron en forma pulverizada y en el espacio de 10 minutos, a la mezcla de reacción. Se aplicó vacío, y se  
20 llevó la temperatura hasta 280°C, en el espacio de los 45 minutos siguientes. Al cabo de este tiempo, descendió la presión en el recipiente de reacción hasta 1,0 mm Hg. En estas condiciones permaneció el material de reacción otra hora  
25 más, mientras se alcanzaba un vacío final de 0,5 mm. Hg. El producto de reacción se extruyó en forma líquida como una banda, se solidificó y se trituró, siendo adecuado en esta forma para la preparación de productos de deformación. Poseía una viscosidad en solución de 1,50 (medida como solución al 1% en m-cresol a 20°C) y un punto de fusión de 258,5°C.  
30

284697



Del poliéster así preparado se hicieron hilos mediante el procedimiento de hilado en fusión los cuales se colorearon muy profundamente con el colorante en dispersión Palanilblau<sup>R</sup>, en presencia de portadores.

5 Ejemplo 2

10 100 kilos de tereftalato de dimetilo se transesterificaron con 89 kilos de etilén-glicol, en presencia de 0,015% en peso de acetato de zinc y 0,02% en peso de trióxido de antimonio. A continuación, se calentaron los participantes en la reacción hasta 160°C y se elevó la temperatura en el espacio de 2 horas hasta 200°C, separándose por destilación el metanol liberado.

15 Otra elevación de temperatura hasta 230°C fué causa de que destilaran 28 litros de glicol. Al producto de transesterificación se le incorporaron 10 kilos de éster del ácido policarbónico del 4,4'-dioxidifenil-2,2-propano, en forma granulada y en el espacio de 20 minutos. La continuación de la condensación se realizó como se ha descrito en el Ejemplo 1. El producto de policondensación mostró una  
20 viscosidad en solución de 1,65 y un punto de fusión de 256,8°C. El poliéster así preparado pudo ser elaborado en forma de artículos obtenidos por colada por inyección fácil y profundamente tingibles.

25 Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el día 9 de marzo de 1962, bajo

284697



el núm. V 22.146 IVd/390 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- NOTA -

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1.- Procedimiento para la fabricación de poliesteres modificados a partir de esteres diglicólicos del ácido tereftálico, caracterizado por que se añade a los esteres diglicólicos del ácido tereftálico, al principio o durante su policondensación, un éster de ácido policarbónico del 15 4,4'-dioxidifenil-2,2-propano, en una cantidad de hasta un 15% en peso, preferentemente de 3 a 6% en peso, y se termina de condensar de la manera usual.

20 2º.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado por que se añade éster de ácido policarbónico del 4,4'-dioxidifenil-2,2-propano, cuyo peso molecular medio asciende a 50-70.000.

3.- Un procedimiento para la fabricación de poliesteres modificados.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

25 Esta Memoria consta de ocho hojas escritas a

28439723



máquina por una sola cara.

Madrid, 23 ABR. 1963  
P.A.

Alberto de Elizaburg  
Por Petiso

F.B. *km*