

286224 286224

PATENTE DE INVENCION

SC. 2154.



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de copoliésteres sintéticos termoplásticos".

Solicitante: SOCIETE RHODIACETA, entidad francesa, residente en
21, rue Jean-Goujon, PARIS VIIIe, Francia.

=====

Los poliésteres termoplásticos procedentes de uno o varios diácidos orgánicos tales como el ácido tereftálico, el ácido isoftálico, el dicarboxi-4-4'difenilmetano, etc. y de dioles, tales como el glicol etilénico el di(hidroxi)-1-4 ciclohexano,

286224 - 2 - 286224



etc., son extrudables en estado fundido en hilos, -
filamentos, crines, películas, etc., que han halla-
do numerosas aplicaciones.

- La afinidad de estos poliésteres para los co-
5. lorantes básicos es muy débil; ahora bien esta cla-
se de colorantes de tintes vivos, necesarios para -
ciertas aplicaciones y difíciles de obtener con los
colorantes plastosolubles, habitualmente utilizados
por los poliésteres.
10. Se han ideado, pues, diversos procedimien -
tos para mejorar esta afinidad.
- Por ejemplo, se pueden crear en la cadena -
macromolecular unos puntos capaces de fijar los colo-
rantes básicos. Esto puede efectuarse introduciendo
15. antes o en el curso de la policondensación, compue-
tos portadores de grupos reactivos, susceptibles de
incluirse en la cadena.
- Se ha propuesto en particular, preparar co-
poliésteres termoplásticos que tienen una pequeña -
20. proporción de radicales orgánicos conteniendo gru-
pos carboxilatos en forma de ácido libre o de sales.
Estas sales son de preferencia derivados de metales
alcalinos (Na, K, Li) o alcalino terrosos (Ca).
- Se ha comprobado que en forma de polvo o de
25. objetos conformados estos copoliésteres, que compren-
den radicales carboxilato de sodio, potasio, litio,
calcio, lantano, plomo, se tiñen más fácilmente con
los colorantes básicos que sus homólogos, que no -
comprenden grupos carboxilatos.
30. Sin embargo, la diferencia entre los tintes,



286224

sensible cuando se opera en un baño de tinte a 130°C, a presión, es muy reducida cuando se efectúa el tinte a 100°, sin vehiculador.

5. La presente invención en la que han participado MM. Eugene VERSINGER y Lucien BONNARD, se refiere a copoliésteres termoplásticos que presentan particularmente la afinidad para los colorantes básicos, y susceptibles de ser teñidos en colores vivos e intensos a temperaturas que no exceden sensiblemente -
10. 100°.

Estos copoliésteres, derivados de diácidos orgánicos y de dioles, comprenden, unidos a radicales divalentes, enganchados en sus moléculas, unas uniones intercadenas que llevan grupos carboxilatos de zinc, siendo la proporción en zinc de 0,5 a 5 átomos de zinc por 100 unidades de repetición del copoliéster.

Para proporciones inferiores a 0,5 átomos, -- no se comprueba por teñido a 100°, una diferencia -
20. sensible de tinte entre los copoliésteres según el invento y los poliésteres convencionales.

Para proporciones superiores a 5 átomos, - ciertas características del copoliéster, por ejemplo, la coloración, la viscosidad, se modifican de tal modo que es apenas posible obtener productos conformados válidos.
25.

Los copoliésteres según la invención se derivan de uno o varios diácidos orgánicos, tales como - el ácido tereftálico, el ácido isoftálico, el dicarboxi-4-4' difenil metano, etc., y de dioles tales -
30.



286224 - 4 -

como el glicol etilénico, el di(hidroxi)-1-4 ciclohexano, etc.

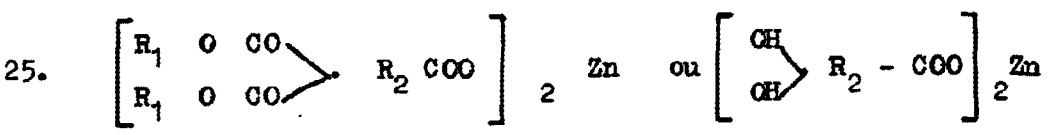
Una clase preferible de copoliésteres conforme a la invención es la constituida por los copoliésteres procedentes principalmente del ácido tereftálico y del glicol etilénico.

Los radicales a los que van unidos los grupos carboxilato de zinc, pueden proceder de compuestos tales como un diácido o un diol, aromático, alifático o ciclánico.

De un modo general, los poliésteres (y copoliésteres) convencionales, se preparan en dos fases: intercambio entre un (o varios) diéster de alcohol inferior y un (o varios) diol, y luego policondensación del producto obtenido.

Se puede utilizar un procedimiento similar para preparar los copoliésteres según el invento, que se obtienen a partir de un (o varios) diéster de alcohol inferior de un (o varios) diol y de compuesto portador de grupos carboxilatos de zinc.

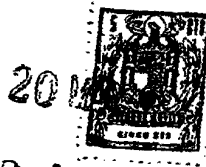
Este compuesto, que se introduce de preferencia en la zona de reacción antes de la primera fase puede ser de la forma:



R₁ = radical alcohol inferior y de preferencia CH₃

30. R₂ = radical orgánico trivalente.

286224



EJEMPLO I

Se calientan a 150 - 215°C.

3298 g de tereftalato de dimetilo

2717 g de glicol etilénico

5. 0,590 g de Zn (C₂H₃O₂)₂, 2H₂O.

0,660 g de óxido de antimónio

104,2 g de trimesato de dimetilo y de cinc,

durante tres horas, alrededor hasta que se ha recogido la cantidad teórica de metanol (o sean 1.118 g)

10. correspondiente a una interesterificación completa.

Se elimina el exceso de glicol calentando de 215°C a 250°C y, al alcanzarse esta temperatura, se baja gradualmente la presión hasta 0,5 mm de mercurio; se eleva simultáneamente la temperatura hasta 275°C.

15. Se prosigue la polimerización a 275°C, hasta que se obtiene la viscosidad deseada.

Después de volver a la presión atmosférica, se extrude el polímero. Este último presenta las características siguientes:

20. Viscosidad intrínseca: 0,65; Punto de reblandecimiento: 222°C.

La viscosidad intrínseca se determina en un viscosímetro del tipo Ostwald a partir de una solución al 1 % en ortoclorofenol.

25. Mediante teñido de este polímero con el colorante que se expende en el comercio bajo la marca - Bleu Basacryl (L (fabricado por B.A.S.F.) en un baño a 100°C durante 1 hora, sin vehiculado; en medio ligeramente ácido, se obtiene una intensidad de tinte de 3.

30.



La intensidad del tinte obtenido se evalúa con relación a dos polímeros testigos, teñidos en las mismas condiciones que la muestra estudiada.

- Se añade el índice 0 al testigo constituido por una muestra de politereftalato de etileno - standard, el índice 6 a un testigo constituido por el polímero que sirve para obtener la fibra de poli-acrilonitrilo tipo 10 que se expende por la Sociedad Crylor.
5. Cuando en el poliéster se reemplaza el trimesato de dimetilo y de cinc por trimesato de dimetilo y de potasio, de plomo o de calcio, se obtienen productos que, teñidos en las mismas condiciones que anteriormente, presentan intensidades de teñido del mismo orden de magnitud que el del politereftalato de etileno standard, es decir, sensiblemente nulo.
10. EJEMPLO II
- Se calienta en un aparato provisto de un retrogradador a 120-210°C
20. 3298 g de tereftalato de dimetilo
2744 g de glicol etilénico
2,308 g de acetato de calcio anhidro
1,320 g de óxido de antimonio
25. 2,365 g de ácido fosforoso a 48,5 %
146,8 g de sal de cinc de carboxi-10 decil malonato de dietilo, durante 2 h.
30. 30 alrededor, hasta que se haya recogido la cantidad teórico de metanol (o sean 1118 g) que corresponden a una interesterificación completa.

- 7 - 286224



Se obtiene un monómero incoloro.

Se retira el exceso de glicol etilénico, poniendo la temperatura de 210 a 250°C.

5. A 250°C, se va haciendo descender progresivamente la presión hasta 0,5 mm de mercurio; se pone simultáneamente la temperatura a 285 °C.

A 285°C, se progigue la polimerización alrededor de dos horas.

10. Se extruda el polímero obtenido que presenta las características siguientes:

Viscosidad intrínseca: 0,53: Punto de reblandecimiento: 207°C.

15. Mediante teñido de este polímero con el colorante Bleu Basacryl, en condiciones idéntidas a las del ejemplo I, se obtiene una intensidad de tinte de 4.

EJEMPLO III

Se calientan a 135-215°C, en un aparato provisto de retrogradador,

20. 3298 g de tereftalato de dimetilo,

2770 g de glicol etilénico

0,660 g de óxido de antimonio

167,5 g de sal de cinc de dimetoxi carbonil -
-3,5 N - (para-carboxifenil) benceno-sulfonamida

25. Se calienta hasta que se ha recogido la cantidad teórica de metanol (o sea 1118 g) correspondiente a una interestificación completa. Después de haber retirado el exceso de glicol etilénico entre 215 y 250°C, se baja gradualmente la presión hasta

30. 0,5 mm de mercurio a la vez que se pone la temperatura



a 275°C.

286224

Se continua la polimerización a esta temperatura hasta que se obtiene la viscosidad deseada.

Se extruda el polímero que presenta las características siguientes:

5. características siguientes:

Viscosidad intrínseca: 0,59; punto de reblandecimiento: 222°C.

Mediante teñido de este polímero según un procedimiento similar al del ejemplo I se obtiene una intensidad de tinte de 4.

El poliéster obtenido reemplazando la sal de cinc de dimetoxicarbonil-3,5 N-(para-carboxi-fenil-) benceno-sulfonamida, por la sal de potasio, da una intensidad de tinte de 1.

15.

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 se refiere a una solicitud de Patente presentada en Francia con fecha 20 de marzo de 1962, número 891.647, acogándose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE COPOLIESTERES SINTÉTICOS TERMOPLÁSTICOS"; caracterizándose por lo siguiente:

30.

- 9 - 286224



- 1ª. Procedimiento para la obtención de copoliésteres sintéticos termoplásticos, derivados de diácidos orgánicos y de dioles, caracterizado por el hecho de que comprende, unidos a radicales divalentes enganchados en sus moléculas, unas uniones entre cadenas, que tienen unos grupos carboxilatos de cinc, siendo la proporción de cinc de 0,5 a 5 átomos de cinc por 100 unidades de repetición del copoliéster, preparándose de un modo general los poliésteres y copoliésteres convencionales, en dos fases: intercambio entre un (o varios) diéster de alcohol inferior y un - o varios diol y después se efectúa la policondensación del producto obtenido.

- 2ª. "Procedimiento para la obtención de copoliésteres sintéticos termoplásticos"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en los ejemplos adjuntos.

Esta Memoria consta de 9 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

20 MAR 1959

SOCIETE RHODIACETA.-

A. GONZÁLEZ ACEDERO Y MOSES