



286873

PATENTE DE INTRODUCCION

---

---

a favor de

LA SEDA DE BARCELONA, S. A. - de nacionalidad española -  
domiciliada en Av. José Antonio Primo de Rivera, nº. 654,  
BARCELONA,

por:

" Procedimiento mejorado para la obtención de poliésteres  
lineales sintéticos "

-----;oO:-----

M e m o r i a     D e s c r i p t i v a

La presente patente se refiere a un procedimien-  
to para la obtención de copoliésteres lineales sintéticos,



5 a partir de los cuales se obtienen fibras, películas y similares, que pueden teñirse directamente con colorantes básicos. De manera especial, el procedimiento de esta patente se refiere a la obtención de copoliésteres sintéticos que contienen una pequeña cantidad de un elemento sensibilizador a los colorantes básicos. Dicho elemento de sensibilización, está formado por uno o más radicales (en la molécula del polímero) que contienen grupos carboxilato, fosfonato o sulfinato, bajo forma de ácidos libres o sus sales.

10 Los copoliésteres sintéticos obtenidos según el procedimiento de la presente patente, son apropiados para la obtención de artículos conformados mediante extrusión, moldeo, colada, etc. Estos artículos pueden transformarse en tejidos, películas, piezas mecánicas, tubos, objetos reforzados, ornamentos y aislamientos eléctricos.

15 A continuación se dan las definiciones y explicaciones de los términos usados en la memoria, al objeto de facilitar la comprensión del procedimiento de la presente patente, debiéndose interpretar la descripción y reivindicaciones según dichas definiciones y explicaciones.

20 La viscosidad intrínseca del polímero se usa como una medición del grado de polimerización del mismo, pudiendo definirse como el límite de  $\frac{1}{C} \eta_r$  cuando C tiende hacia 0; la viscosidad relativa  $\eta_r$  viene dada por el cociente de dividir la viscosidad de una solución diluída del polímero en un solvente, por la viscosidad del disolvente "per se" medida en las mismas condiciones y a la misma temperatura, C es la concentración en gramos de polímero por 100 cm<sup>3</sup> de solución. Un disolvente apropiado para medir la viscosidad

25

30

286873



intrínseca de poliésteres lineales es el "Fomal", constituido por 58,8 partes en peso de fenol y 41,2 partes en peso de triclorofenol. Los valores de viscosidad intrínseca que se mencionarán, se han establecido utilizando el Fomal como disolvente. Un valor superior a 0,2 indica un polímero de peso molecular elevado de la clase apropiada para la obtención de películas, mientras que por encima de 0,3 es hilable.

5

La viscosidad inherente del polímero, indicada por  $\eta_{inh}$  se utiliza igualmente como una medida del grado de polimerización del polímero, pudiéndose definir como

10

$$\eta_{inh} = \frac{\eta(r)}{C}$$

en la que (r) viene dado por el cociente de dividir la viscosidad a 25°C de una solución diluída del polímero, por la viscosidad del solvente medida con las mismas unidades y a la misma temperatura, C es la concentración en gramos del polímero, por 100 cm<sup>3</sup> de solución. Los valores de viscosidad que se mencionan se han establecido utilizando Fomal. Para realizar las determinaciones de viscosidad es conveniente una concentración de unos 0,5 gramos de polímero por 100 cm<sup>3</sup> de solución.

15

20

La concentración de grupos ácido carboxílico en un polímero, se determina disolviendo una muestra pesada del polímero, en una mezcla caliente de alcohol benzílico y de cloroformo, enfriando luego la solución y valorándola con una solución caústica normal. Los resultados se indican en equivalentes carboxilo por millón de gramos de polímero.

25

Una forma corriente de medir la tenacidad del po-

26  
- 4 - 286873



límnero, es el ensayo Izod de resistencia al choque sobre  
probetas cortadas del polímnero; se efectúa según el proce-  
dimiento standard A.S.T.M. Ensayo D 256-47 T. En otro  
ensayo de tenacidad de los polímeros, probetas cristalinas  
5 del tipo utilizado en el ensayo Izod de resistencia al cho-  
que se doblan dos veces, es decir, se doblan sobre sí mis-  
mas a 180° de manera que los extremos de las probetas que-  
den paralelos. Este ensayo determina la fragilidad del  
polímnero cristalino, ya que los polímeros frágiles se rom-  
pen cuando se les somete a esta simple prueba.  
10

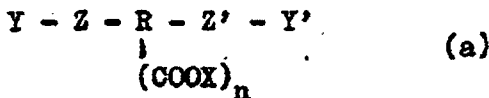
El teñido de los tejidos se realiza por inmersión  
en soluciones acuosas del colorante al 3% y a una tempera-  
tura de 125°C., durante una hora.





Se conocen numerosas clases de compuestos que con-  
15 tienen enlaces carbono-fósforo, existiendo una considera-  
ble confusión en la nomenclatura de estos derivados. En  
la presente descripción se hace alusión a los "ácidos fos-  
fónicos" y a sus sales, es decir los "fosfenatos". Cuando  
se utilice el termino "ácidos fosfónicos" se aplica a la  
20 vez a los ácidos fosfónicos primarios  $-P(O)(OH)_2$  y a los  
ácidos fosfónicos secundarios  $-P(O)(OH)$ , según la nomen-  
clatura utilizada por G.M.Kosolapoff en la obra "Organophos-  
phorus Compounds" (John Wiley & Sons, Inc. New York, 1950).

Según una forma de realización del procedimiento  
25 de la presente patente se prepara un copoliéster apto para  
formar películas o fibras, a partir de compuestos apropia-  
dos que formen poliésteres lineales derivados de la clase  
que comprende un éster alcohílico inferior de un ácido mono-  
hidroximonocarboxílico; un diéster alcohílico inferior de  
30 un ácido dicarboxílico con un compuesto de la clase que



comprende un glicol alifático y un diéster de un diol aromático; y como constituyente esencial una pequeña cantidad de un compuesto que responde a la fórmula:



5 en la que n es un número entero pequeño, -X es un equivalente atómico de un metal, -R- es un radical orgánico (alifático o aromático), -Z- y -Z'- son elementos iguales o diferentes de la clase que comprende -O- y -O-, e -Y e -Y' son alcoholes inferiores, -H y - alcoholo inferior, con la condición que cuando un elemento de -Z- y -Z'- es -O-, sus elementos unidos a los extremos -Y e -Y' son alcoholes inferiores, mientras que cuando un elemento de -Z- y -Z'- es -O-, sus elementos unidos a sus extremos -Y e -Y' son distintos a un alcoholo inferior, y además con la condición de que cuando un elemento de -Z- y -Z'- es -O-, y está unido a un átomo de C de un núcleo aromático sus elementos unidos a los extremos -Y e -Y' son - alcoholo inferior.

15 Una clase preferida se prepara a partir de un éster dialcohólico del ácido tereftálico y de un polimetilén-  
20 glicol que responde a la fórmula

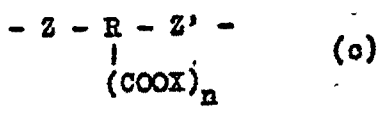


25 en la que m es un número entero comprendido entre 2 y 10, en presencia de al menos un 0,5 mol %, sobre la base del contenido de tereftalato del poliéster, de un compuesto que responda a la fórmula (a) como ya se ha indicado. El producto comprende un tereftalato de polimetileno polímero

28 MAR 1950  
- 6 - 286873

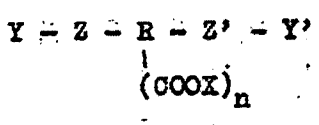


5 modificado que contiene en la molécula del polímero, como unidad del centro de cadena, una pequeña cantidad de radicales orgánicos que contienen al menos una sal metálica de un ácido carboxílico. Por tanto el producto final contendrá unidades periódicas de estructura



10 en la que los símbolos -Z-, -Z'-, -R-, -X- y n son idénticos a los ya definidos anteriormente. Los derivados preferidos son aquellos en que n es 1 o 2. Cuando n es superior a 1, los grupos sal carboxilato están unidos en -R- preferiblemente, a diferentes átomos de carbono.

Quando se desea introducir un grupo sal carboxilato metálico en medio de la cadena, se introduce un compuesto que responda a la fórmula



15 en la que las unidades son iguales a las ya definidas anteriormente al mismo tiempo que, en la reacción de cambio de ésteres, los compuestos sirven para obtener un poliéster lineal apto para formar una película o fibra. El aditivo de modificación puede introducirse en no importa que momento de la polimerización. De preferencia, en los primeros productos de reacción de la polimerización. Son ventajosas las sales metálicas de un ácido tricarboxílico diésterificado y de un ácido dihidroximonocarboxílico (en  
20 el que los grupos hidroxilos están unidos a un carbono no



aromático). Cuando los grupos hidróxilos están unidos a un carbono aromático, son acilados, preferiblemente, con un ácido graso inferior antes de la adición a la reacción de cambio de ésteres. Como ejemplo de aditivos de sales carboxilato que pueden utilizarse, pueden citarse el trimesato dimetílico sódico, el desoxicholato de lítio, el 2,4,2',4' - tetracarboxilato dimetílico difenílico de dipotasio y el 4-hidroazelato monometílico de sodio. En general se evitará utilizar compuestos que contengan grupos funcionales que no sean los grupos formadores de ésteres y los grupos carboxilato. Las sales alcalinas son más ventajosas. También pueden igualmente utilizarse las sales carboxilato de metales alcalino-térreos y otros metales. No es necesario que el metal sea monovalente. En los casos que la sal carboxilato sea fuertemente insoluble, puede ser necesario utilizar una dispersión fina del aditivo durante las primeras fases de la reacción. Los metales que normalmente presentan una coloración en sus sales pueden contribuir, si se las utiliza en los aditivos de carboxilato, a dar un color pálido al polímero.

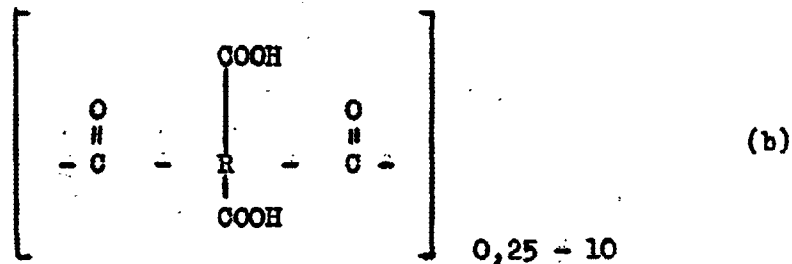
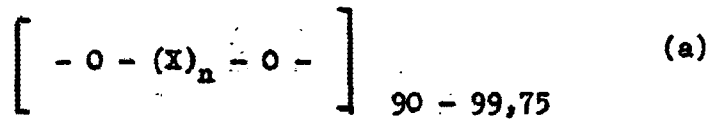
Los poliésteres modificados de sal carboxilato son relativamente estables en estado fundido y pueden calentarse durante largos períodos de tiempo si es necesario por una u otra razón. Pese a la presencia de las sales carboxilato metálico, la viscosidad del polímero en estado fundido, tiene un nivel normal respecto a la viscosidad relativa, por lo que no es necesario hilar a viscosidades (al estado fundido) anormalmente elevadas, para obtener fibras con las propiedades físicas normales.

La unidad de modificación que lleva uno o más gru-

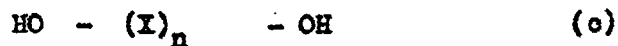


pos de sal de ácido carboxílico es una unidad dispuesta en medio de la cadena, es decir que está unida a la cadena poliéster por dos enlaces éster. Los poliésteres modificados que sólo llevan carboxilatos en la extremidad de la cadena, no son apropiados para los fines de la presente patente. En ciertos casos, puede ser ventajoso la preparación de poliésteres que contengan a la vez unidades en medio de la cadena y en su extremidad, sin embargo la presencia de unidades en medio de la cadena es esencial para la afinidad tintorea en matices profundos.

Según otra forma de realización del procedimiento de la presente patente, se produce un copoliéster con una unidad repetida de constituyentes definidos por las fórmulas siguientes:



en las que -X es un radical bivalente de un poliéster sintético lineal con terminación hidróxilo de la fórmula:

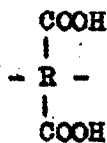


siendo n un número suficientemente grande para que este polímero de terminación hidroxilo tenga una viscosidad pro-

- 9 - 286873

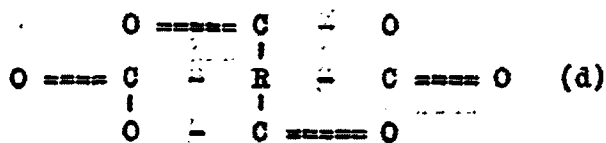


5      pia de al menos unos 0,3, las indicaciones numéricas al lado de los corchetes de las fórmulas, dan los límites de porcentajes de moles de cada constituyente radical (a) y (b) en esta unidad repetida, para una suma total de porcentajes de (a) y (b) igual a 100,



10      es un radical orgánico divalente, y los grupos carboxílicos unidos están substituidos sobre diferentes carbonos de los que forman este radical. Preferiblemente, el radical  $\begin{array}{c} | \\ - \text{R} - \\ | \end{array}$  es un hidrocarburo aromático.

15      Se prepara un polímero como el descrito poniendo en contacto el producto de fusión de un poliéster de condensación lineal sintético (cuyos grupos extremos son hidroxilos de manera predominante y tiene una viscosidad propia de al menos 0,3) con una pequeña cantidad de un dianhídrido que responde a la fórmula

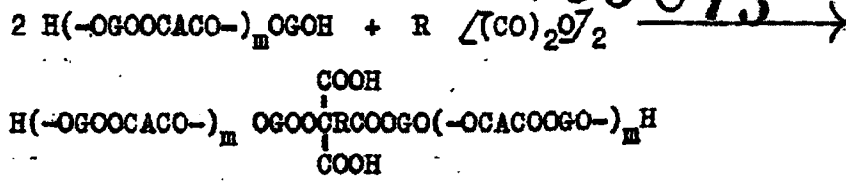


20      en la que  $\begin{array}{c} | \\ - \text{R} - \\ | \end{array}$  ya se ha definido anteriormente, manteniéndose los productos de reacción fundidos en contacto durante unos 30 minutos como máximo, período de tiempo durante el cual se forma el objeto moldeado deseado. Seguidamente se enfría.

Una forma de realización típica se expresa en la ecuación:

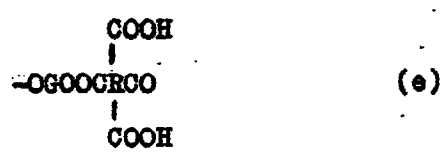


286 873



correspondiendo "-O-(X)<sub>m</sub>-O-" de (c) a "(-OGOO C A C O - )<sub>m</sub> O G O -". En las fórmulas de la ecuación, G y A son radicales orgánicos divalentes correspondientes, respectivamente, a los radicales en el glicol inicial G(OH)<sub>2</sub>, y en el ácido dicarboxílico inicial, A(COOH)<sub>2</sub>, y m es un número suficientemente grande para que el poliéster tenga una viscosidad propia de al menos 0,3, ventajosamente 0,5 o más. Como puede verse, en la reacción, cada uno de los grupos anhídrido reacciona con un grupo extremo hidroxilo de una cadena poliéster con la formación simultánea de un grupo ácido carboxílico. Los grupos ácido carboxílico no participan en la reacción desde el momento que se respeta el límite de 30 min., ya que los grupos ácido reaccionan más lentamente que los grupos anhídrido, y el número de grupos hidroxilo disponible para la reacción es relativamente limitado.

El producto de esta forma de realización del procedimiento de la presente patente comprende un copoliéster de condensación sintético lineal que contiene una pequeña cantidad de unidades periódicas de estructura



en la que R y G ya se han definido anteriormente. Se ha encontrado que los copoliésteres tienen una viscosidad más elevada, lo que indica un aumento del peso molecular, com-

286873

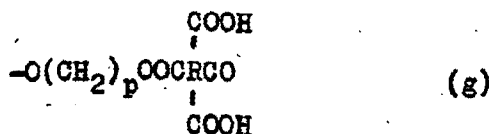


parado con el de los poliésteres no modificados de los  
 cuales se derivan. Los copoliésteres son fácilmente cris-  
 talizables y los artículos moldeados constituidos de copo-  
 liésteres cristalinos presentan una tenacidad mejorada.  
 5 Por otra parte, los copoliésteres tienen una gran afini-  
 dad para los colorantes de tipo básico.

En una forma preferida de realización del proce-  
 dimiento de la presente patente, se hace reaccionar un és-  
 ter dialcohílico del ácido tereftálico y un exceso de un  
 10 polimetilenglicol que responda a la fórmula  $HO(CH_2)_pOH$ , en  
 la que  $p$  es un número entero comprendido entre 2 y 10, pa-  
 ra formar un poliéster cuyos grupos extremos son predomi-  
 nantemente grupos hidroxilo y la viscosidad propia del po-  
 límero es de al menos unos 0,3 ventajosamente 0,5 o más.  
 15 Luego se añade al poliéster una pequeña cantidad del dian-  
 hídrido,  $R(CO)_2O_2$ , y con la mezcla fundida se forman los  
 artículos moldeados deseados; sin que el tiempo de forma-  
 ción del polímero sobrepase los 30 minutos al estado fun-  
 dido. El producto es un copoliéster que contiene en la  
 20 molécula del polímero al menos 90 moles % de unidades perió-  
 dicas de estructura.



y de 0,25 a 10 moles % de unidades periódicas de estructura

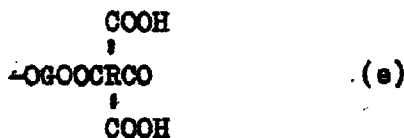


en la que  $p$  y  $R$  ya se han definido anteriormente.

286873



Es necesario formar los objetos moldeados deseados a partir de un polímero modificado con un tiempo de formación del polímero al estado fundido que no sobrepase los 30 min. De preferencia, el tiempo de formación al estado fundido no es superior a unos 15 min. En estas condiciones, el nuevo producto es un copoliéster prácticamente lineal. Cuando el tiempo de formación sobrepasa los 30 min., prácticamente ya no es lineal, como lo prueba el hecho de que si el polímero modificado se calienta al estado fundido durante más de 30 min., no es posible moldearlo en filamentos mediante una hilera estándar. El cambio de carácter del polímero modificado después de estar unos 30 min. en estado fundido, se comprueba también por las propiedades de las probetas cristalinas del polímero. Las probetas cristalinas obtenidas en un corto tiempo de formación del polímero al estado fundido pueden doblarse dos veces sin romperse, mientras que las probetas cristalinas obtenidas pasados 30 min. al estado fundido, son más frágiles y no pueden doblarse dos veces sin que se rompan. Los cambios de carácter del polímero pueden atribuirse a los enlaces transversales en los grupos ácido carboxílico en el radical.



que empiezan a entrar en reacción cuando ésta se prolonga excesivamente.

El poliéster inicial que se hace reaccionar con el dianhídrido tiene una viscosidad propia de al menos 0,3. Preferiblemente, la viscosidad es de al menos 0,5, parti-



cularmente para cuando se desea hilar el polímero modificado utilizando hileras standard. Cuando se utiliza un poliéster con una viscosidad inherente inferior a unos 0,3, el número de grupos hidroxilos en el poliéster es muy elevado y es difícil controlar la reacción para evitar los enlaces transversales en los grupos ácido carboxílico de la cadena.

La afinidad tintorea de los poliésteres modificados para los colorantes básicos no debe atribuirse solamente al aumento de la concentración de grupos ácido carboxílico. Efectivamente, las muestras de tereftalato de polietileno que contienen concentraciones igualmente elevadas de grupos ácido carboxílico obtenidos por otros procedimientos, han mostrado que sólo tenían una afinidad relativamente débil para los colorantes del tipo básico. Estos poliésteres, que tienen generalmente un PM poco elevado, no se ajustan a los fines del procedimiento de la presente patente.

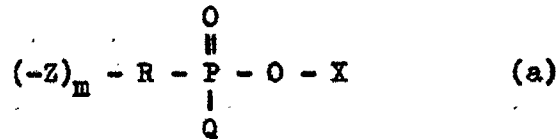
Los poliésteres modificados tienen un peso molecular más elevado que los poliésteres de los cuales se derivan. La concentración de dianhídrido que da lugar al aumento máximo de peso molecular, varía según el poliéster que se utiliza como material de partida; la concentración óptima está generalmente comprendida entre 0,5 y 5 moles %. El producto final es muy apropiado para la producción de objetos moldeados por inyección y para la obtención de películas, fibras y filamentos por extrusión.

Según otra forma de realización del procedimiento de la presente patente puede obtenerse un copoliéster de peso molecular elevado cuyos enlaces éster son una parte

286873



entera de la cadena del polímero, este copoliéster contiene una pequeña cantidad, (que sin embargo es de al menos 0,5 mol. % sobre la base de constituyente ácido de este poliéster) de un radical que responde a la fórmula



5 en la que -X es el equivalente atómico de un metal; -Q es un elemento de la clase que comprende -OH, -O-X y -R'-

(Z')<sub>n</sub>; -R- y -R'- son radicales orgánicos polivalentes iguales o radicales no hetero diferentes de la clase que comprende radicales alifáticos; alicíclicos y aromáticos;

10 m es un número entero inferior a 3 y n es un número inferior a 2, la suma de m y n es un número entero inferior a 3, con las condiciones de que cuando n es cero -Q es -R'-H; -Z- y -Z'- son elementos iguales o elementos diferentes de la clase -O- y  $\begin{array}{c} O \\ | \\ -C-O- \end{array}$  unidos a un carbono de -R-

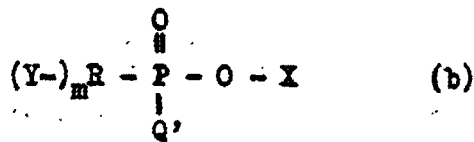
15 y -R'- y además cada vez que -Z- o -Z'- es -O-, el carbono de -R- y -R'- al que está unido es saturado, es decir, que no comprende ningún doble enlace con los carbonos adyacentes, sean conjugados o no. De preferencia -R- y -R'- son radicales hidrocarbonados que no contienen más de unos

20 10 átomos de carbono y m es 1. Dichos copoliésteres pueden obtenerse polimerizando al estado fundido, compuestos susceptibles de formar poliésteres lineales de la clase que comprende un éster alcohilo inferior de un ácido monohidroximono-carboxílico, un diéster alcohílico inferior de un ácido dicarboxílico con un compuesto de la clase que

25 comprende un glicol alifático y un diéster de un diol aro-



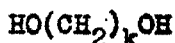
mático, y como constituyente esencial una pequeña cantidad de un compuesto que responde a la fórmula



en la que -Q' es un elemento de la clase que comprende -OH, -OX y -R'(-Y')<sub>n</sub>, Y e Y' son elementos iguales o diferentes de la clase que comprende -OH,

5  
 10  
 $\overset{\overset{O}{\parallel}}{O} - C -$  (alcohilo inferior) y/o -X, -R'-, -R-; m y n son como ya se han definido anteriormente, con las condiciones de que cuando n es cero, -Q es R'-H y además que cada vez que -Y- o -Y'- están unidos a -R- y -R'- por -O-, el carbono de -R- y -R'- al que se hace este enlace, es saturado.

Una clase particularmente ventajosa de copoliésteres se prepara a partir de un éster dialcohílico del ácido tereftálico y un polimetileno que responda a la fórmula



15  
 20  
 en la que k es un número entero comprendido entre 2 y 10, en presencia de al menos 0,5 mol. %, sobre el contenido en tereftalato del poliéster de un compuesto que responda a la fórmula (b) indicada más arriba. El producto comprende un tereftalato de polimetileno polímero modificado que contiene en la molécula del polímero una pequeña cantidad de radicales orgánicos que contienen un grupo sal fosfonato como se ha definido en la fórmula (a) ya citada.

El aditivo de modificación puede introducirse en cualquier momento de la polimerización, ventajosamente si

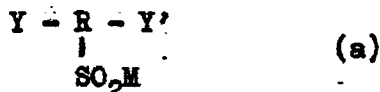


se añade al principio de la polimerización. Los aditivos convenientes comprenden a la vez las sales metálicas de ácidos fosfónicos primarios (en este caso -Q' es igual a -O-H- o -O-X-) y las sales metálicas de los ácidos fosfónicos secundarios (en este caso -Q' es igual a R'-(-Y')). Las sales de fosfonatos primarios que pueden utilizarse comprenden p.e. el 3,5<sup>n</sup>-dicarbometoxibencenofosfonato disódico, el 3,5-dicarbometoxibencenofosfonato ácido sódico, y el 4-carbometoxibencenofosfonato disódico. Otras sales fosfonatos primarios que pueden utilizarse comprenden las sales de los ácidos hidroximetilfosfónico, 3-carboetoxipropanofosfónico y 10-carboetoxidecanofosfónico. Las sales fosfonatos secundarios que pueden utilizarse comprenden las sales metálicas de los ácidos bis-(hidroximetil) fosfónico, 4-carbometoxifenil-4-tolilfosfónico y fenil-carboetoximetilfosfónico. En general, se evitaren los compuestos que contengan otros grupos funcionales distintos a los formadores de ésteres y a los grupos fosfonato. Son preferibles las sales alcalinas. No obstante, las sales fosfonatos de los metales alcalinoterreos y otros metales pueden utilizarse igualmente. Si la sal fosfonato es muy insoluble, será necesario utilizar una dispersión fina del aditivo durante las primeras fases de la reacción. Los metales que normalmente presentan una coloración en sus sales pueden, contribuir, si se las utiliza en los aditivos de fosfonato, a dar un color pálido al polímero.

Los copoliésteres de condensación lineal de peso molecular elevado también pueden prepararse, según una variante del procedimiento de la presente patente, a partir de compuestos formadores de poliésteres lineales de la cla-



se que comprende un éster alcohílico inferior de un ácido monohidromonocarboxílico; un diéster alcohílico inferior de un ácido dicarboxílico con un compuesto de la clase que comprende un glicol alifático y un diéster de un diol aromático; y como constituyente esencial una pequeña cantidad de un compuesto que responda a la fórmula

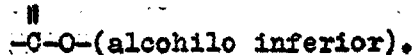


en la que -M es un equivalente aromático de un metal; -R- es un radical orgánico; -Y es un elemento de la clase que comprende -O-H, O

10

$\begin{array}{c} O \\ || \\ -O-C- \end{array}$  (alcohilo inferior) y  $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-O- \end{array}$  (alcohilo inferior) con la condición de que si -Y es -O-H, está unido a un átomo de carbono saturado, es decir a un átomo de carbono que no comprenda ningún enlace doble con el carbono adyacente; Y' es un elemento de la clase que comprende -H e -Y. Ventajosamente -R- es un radical orgánico aromático e -Y es O

15



Una clase preferida se prepara a partir de un éster dialcohílico del ácido tereftálico y un politilenglicol de fórmula  $HO(CH_2)_KOH$ , en la que K es un número entero comprendido entre 2 y 10, en presencia de al menos un 0,5 mol %, sobre el contenido en tereftalato del polímero, de un compuesto de fórmula (a) como ya se ha indicado anteriormente.

20

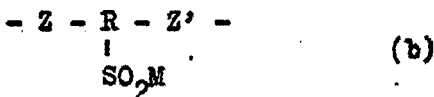
25

El producto comprende un poliéster modificado, de preferencia un tereftalato de polimetileno polímero modificado, que contiene en la molécula del polímero una peque-

286873



ña cantidad de radicales orgánicos conteniendo un grupo sal sulfinato. Así el producto final contendrá unidades periódicas de estructura



5 en la que los símbolos -M y -R- tienen los valores definidos más arriba, -Z- es un radical divalente de la clase que comprende -O- y  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$ , y Z' es -Z- o -H.

10 El aditivo de modificación puede introducirse en cualquier momento de la polimerización. De preferencia se incluye entre los productos que intervienen en la reacción de la polimerización inicial. Cualquier compuesto orgánico que contenga un grupo sal sulfinato con uno o dos grupos funcionales formadores de ésteres (es decir, grupos funcionales ester carboxílico, grupos hidroxilos o grupos esterificados) sirve como aditivo en la reacción

15 de polimerización. Preferiblemente se utilizan aditivos en los que el grupo sal sulfinato está unido a un núcleo aromático. Como ejemplo de aditivos que pueden ser utilizados, puede citarse el 3,4-dicarboximetoxibencenosulfinato sódico, el m-carboetoxibencenosulfinato potásico; el p-carbo-

20 metoxibenceno-sulfinato sódico, el 2-bromo-5-carbometoxibencenosulfinato cálcico, el 2-( $\beta$ -carbometoxietil) bencenosulfinato potásico; el 5-acetoxinaftaleno-1-sulfinato de sodio; y el 6-acetoxinaftaleno-2-sulfinato sódico. En general, deben evitarse los compuestos que contienen grupos

25 funcionales que no sean los grupos formadores de ésteres y los grupos sal sulfinato. Son apropiadas las sales de metales alcalinos. También pueden utilizarse las sales sul-



5 finato de los metales alcalino-térreos y otros. No es necesario que el metal sea univalente. Dado el caso de que la sal sulfinato sea muy insoluble, puede ser necesario utilizar una fina dispersión de los aditivos durante las primeras fases de la reacción. Los metales que normalmente presentan una coloración en sus sales, pueden contribuir, de utilizarlas en los aditivos de sulfinato, a dar un color pálido al polímero.

10 Los poliésteres modificados de sal sulfinato son relativamente estables en estado fundido y pueden calentarse durante largos períodos de tiempo si ello es necesario por una u otra razón. Sin embargo, los radicales de sal sulfinato tienen la propiedad de actuar como agentes de reducción y por ella protegen al poliéster de la oxidación por la acción de los agentes de oxidación eventuales a los que podrían estar sometidos en estado fundido. Por ello la reacción de una parte de los radicales de sal sulfinato como agentes de reducción no reduce la afinidad del poliéster para los colorantes básicos. Por tanto, en las condiciones de reacción que rigen normalmente la polimerización al estado fundido, la mayor parte de radicales conservan la forma inicial de sal sulfinato, como se pone en evidencia por la reacción positiva del polímero en los ensayos para determinar la presencia de radicales sulfinato (p.e. el ensayo de Smile).

25 Preferiblemente, los polímeros modificados contienen, al menos unos 0,5 moles % de unidades de modificación, bajo la base de un número de moles de unidades estructurales éster periódicas (como p.e. la unidad estructural de tereftalato de etileno que es periódica en el tereftalato de po-

30



lietileno). Los poliésteres que contienen menos de unos 0,25 moles % de unidades portadoras de carboxilato del centro de la cadena, las portadoras de carboxilo, las del fosfato o del sulfinato, generalmente sólo tienen una débil afinidad para los colorantes básicos. Los poliésteres que contienen unos 10 moles % de estos agentes de modificación tienen una afinidad muy grande para los colorantes básicos. Concentraciones más elevadas no conducen a un aumento apreciable de la afinidad tintórea. Concentraciones de 1 a 5 moles % de los agentes de modificación se consideran como óptimas y son las preferidas. Los poliésteres modificados obtenidos según el procedimiento de la presente patente son prácticamente incoloros o blancos, ventaja importante cuando el polímero se prepara para fines textiles.

El tereftalato de polietileno modificado es el elemento preferido del procedimiento de la presente patente. Al igual que otros poliésteres insolubles en agua (aptos para formar fibras) pueden modificarse, según el procedimiento de la presente patente, con uno o varios de los agentes de modificación descritos o con mezclas de estos, como p.e. el bibenzoato de polietileno (preparado condensando el etilénglicol con el ácido p,p-bibenzoico); el poli(trans-1,4-hexahidroxilil)tereftalato (condensando el trans-bis-1,4(hidroximetil)ciclohexano con el ácido tereftálico); el adipato de polihexametileno (condensando el hexametilénglicol con el adipato etílico); y el sebacato de polimetileno (preparado condensando etilénglicol con sebacato metílico). El procedimiento de la presente patente se aplica también a los poliésteres obtenidos por autocondensación de la car-

286873



boxilatos monohidroxi, como el 4-(beta-hidroxietoxil)-  
3-metilbenzoato de etilo. Los aditivos pueden igualmen-  
te incorporarse a los copoliésteres preparados haciendo  
reaccionar un glicol con una mezcla de ésteres dicarbo-  
xílicos o un éster dicarboxílico con una mezcla de glico-  
les. Los poliésteres de condensación lineal fibrógenos  
preferidos son aquellos cuyas fibras solidificadas con-  
servan su tenacidad cuando se las sumerge en agua a 100°C.

Las fibras que se disuelven, funden o se vuelven  
muy blandas en agua hirviente, tienen poca utilidad como  
fibras textiles teñibles, ya que prácticamente las opera-  
ciones industriales de teñido de los textiles se efectúan  
en agua a 100°C o más. Los poliésteres modificados son  
muy útiles como fibras textiles teñibles si se hilan según  
los procedimientos conocidos.

Pueden también obtenerse películas muy receptivas  
a los colorantes básicos, ya sea por impresión o teñido.  
Las cintas y otros objetos moldeados pueden igualmente ob-  
tenerse por los procedimientos conocidos.

En la mezcla de reacción pueden estar presentes  
otras materias diversas, p.e. catalizadores de intercambio  
de ésteres y catalizadores de polimerización, como p.e.  
las sales de calcio, magnesio o lantano; los ésteres de  
titanato (titanato tetraisopropílico) y los óxidos (óxido  
de antimonio). Los inhibidores de coloración, como p.e.  
el ácido fosfórico o sus sales o sus ésteres alcohólicos  
o arílicos. Además pueden estar presentes, mateantes u  
otros aditivos, como el dióxido de titanio o el carbonato  
de bario.

Los hilos obtenidos a partir del polímero obtenido

- 286873



según el procedimiento de la presente patente son muy útiles para las aplicaciones textiles corrientes. Pueden utilizarse en género de punto, en tejidos de todos géneros; también en la producción de géneros no tejidos (p.e. fieltros) obtenidos por procedimientos conocidos.

5

Sus propiedades físicas son muy parecidas a las de las fibras poliéster. Sin embargo, poseen una sensibilidad particular para los colorantes básicos. Por "colorante básico" se entiende una substancia orgánica catiónica coloreada tal como las que contienen grupos funcionales oxonio o amonio cuaternario. Entre los colorantes básicos que pueden aplicarse a los filamentos obtenidos según el procedimiento de la presente patente podemos mencionar los Verde Victoria WB (C.I. 657); Rodamina B (C.I. 749); Verde Brillante B (C.I. 662); Azul Victoria Puro (Pr. 198); y productos análogos.

10

15

A continuación se da un ejemplo, a título ilustrativo, del procedimiento de la presente patente, sin que en ningún caso pueda considerarse limitativo.

20

EJEMPLO.

En una solución agitada con reflujo de 201,7 partes de trimesato trimetílico en 2 litros de metanol, se añade una solución de 56,1 partes de hidróxido potásico al 85 % en 200 cm<sup>3</sup> de metanol, en varias cargas y en el transcurso de 90 minutos, manteniendo el reflujo durante 5 horas. Después, la mezcla se enfría a la temperatura ambiente y el precipitado que se ha formado se recoge por filtración. Se obtiene un segundo lote de cristales añadiendo éter al filtrado. Luego, se recristalizan ambos lotes con

25

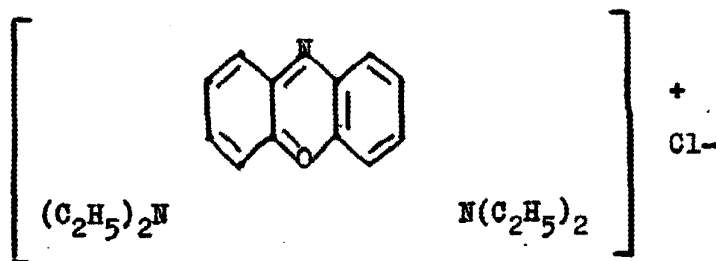
286873



5 agua hirviente. El producto obtenido trimesato dimetílico de potasio funde por encima de los 300°C. La sal sódica se prepara del mismo modo substituyendo cantidades equivalentes de hidróxido potásico por hidróxido sódico. La sal de plomo se prepara tratando una solución de sal potásica con una solución de acetato de plomo.

10 Del trimesato dimetílico potásico obtenido se añaden 1,1 partes de 45,4 partes de tereftalato dimetílico, 30,6 partes de etilénglicol, 0,0204 partes de acetato de manganeso y 0,0136 partes de trióxido de antimonio, lo que representa unos 2 moles % de sal trimesato sobre el tereftalato dimetílico. El metanol se elimina de la mezcla de reacción a 165 - 220°C. durante 3,5 horas, después de lo cual la mezcla se calienta a 285°C. bajo presión de 1 mm. de mercurio durante 5 horas. El polímero obtenido tiene una viscosidad intrínseca de 0,70. Se hila a 290 - 300°C. mediante una hilera con 34 orificios de diámetro 0,225 mm. El hilo recién hilado se estira 1,6 veces su longitud inicial.

20 Madejas de este hilo se tiñen con un colorante básico del tipo oxazina cuya estructura química es



El pH de la solución es 7,0. Las madejas se tiñen en azul medio.

286873



Una muestra de control de comparación de un hilo de tereftalato de polietileno, se prepara según el procedimiento ya descrito salvo que se utilizan 46,2 partes de tereftalato dimetílico y no se añade trimesato dimetílico potásico. Las madejas del hilo de control, cuando se las tiñe con el mismo colorantes básico sólo toman una coloración azul pálida.

La substitución del trimesato dimetílico sódico y del trimesato dimetílico de plomo por la sal de potasio produce asimismo poliésteres con una afinidad tintórea mejorada para los colorantes básicos.

Se procede a un segundo control de comparación substituyendo el tereftalato de monometílico potásico por el trimesato dimetílico de potasio en la operación de polimerización indicada anteriormente. El producto contiene 2 moles %, sobre la base del diéster ácido tereftálico, del agente de modificación. No obstante, en este caso, ocupa una posición en el extremo de la cadena por oposición a la posición de la mitad de la cadena del ejemplo. El hilo sólo se tiñe pálidamente con el colorante Fuchsina SBP (C.I. 676), un colorante básico del tipo metano trifenílico. El mismo colorante produce una profunda coloración sobre un hilo obtenido según el procedimiento de la presente patente. Una diferencia igual de intensidad de la coloración se destaca cuando se utiliza el colorante Azul Victoria Puro BO (Pr. N<sup>o</sup>. 198).

Cuando se ensaya un aumento de la modificación utilizando sales carboxilato de "fin de cadena", la viscosidad del polímero se mantiene por debajo del nivel al que las fibras útiles pueden ser hiladas al estado fundido. El



286873

efecto se produce a concentraciones asimismo bajas como 5 % de sal carboxilato de "fin de cadena", con relación al peso del diéster ácido dicarboxílico.

-----: N O T A :-----

5

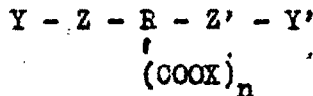
Se reivindica como objeto de esta patente:

10

1.- Procedimiento mejorado para la obtención de poliésteres lineales sintéticos, apropiados para la elaboración de fibras, filamentos, películas y similares, tingibles directamente por colorantes básicos, caracterizado por comprender la condensación de un éster alcohólico inferior de un ácido monhidroxi-mono-carboxílico, o un diéster de un ácido dicarboxílico, con un glicol alifático o con un diéster de un diol aromático, con la adición de una pequeña cantidad de un compuesto que contiene grupos carboxilato, fosfonato o sulfinato.

15

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el compuesto que contiene grupos carboxilato, posee la siguiente estructura:



20

en la que  $n$  es un número entero pequeño,  $-X$  es un equivalente atómico de un metal,  $-R-$  es un radical orgánico, alifático o aromático,  $-Z-$  y  $-Z'-$  son elementos iguales o diferentes de la clase que comprende  $-O-$  y  $-C(O)-$ , e  $-Y$  e  $-Y'$  son alcoholes inferiores,  $-H$  y  $-C(O)-$  alcohol inferior, con la condición que cuando un elemento de  $-Z-$  y  $-Z'-$  es  $-C(O)-$ , su elemento extremo unido a  $-Y$  e  $-Y'$  es un alcohol

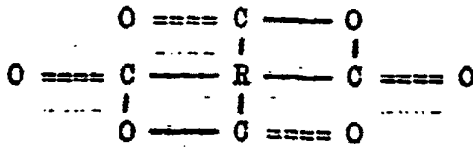
25



286873

inferior, mientras que cuando un elemento de -Z- y -Z'-  
 es -O-, sus elementos unidos a sus extremos -Y e -Y' son  
 distintos a un alcohol inferior, y además con la condi-  
 ción de que cuando un elemento de -Z- y -Z'- es -O- y es-  
 tá unido a un átomo de C de un núcleo aromático sus ele-  
 mentos unidos a los extremos -Y e -Y' son ~~el~~ alcohol in-  
 ferior.

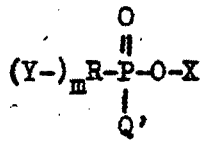
3.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-  
 racterizado en que el compuesto que contiene los grupos  
 carboxilato es un dianhídrido que responde a la fórmula



en la que -R- es un hidrocarburo aromático, introduciéndose  
 dicho compuesto en la fusión de un poliéster de conden-  
 sación lineal sintético en el que los grupos unidos a los  
 extremos son, de manera predominante, hidroxilos y que tie-  
 ne una viscosidad inherente de, al menos, 03.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, carac-  
 terizado en que los productos en reacción fundidos se man-  
 tienen en contacto durante un tiempo máximo de unos 30 mi-  
 nutos.

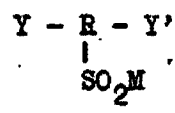
5.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-  
 terizado en que el compuesto contiene un grupo fosfonato  
 de estructura





5 en la que -Q' es un elemento de la clase que comprende -OH, -OX y -R'(-Y')<sub>n</sub>, Y e Y' son elementos, iguales o diferentes, de la clase que comprende -OH,  $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$  (alcohilo inferior) y donde -X, -R-, -R'-, m y n son tal como ya se ha definido más arriba, con la condición de que cuando n es cero, -Q es -R'-H y además con la condición de que cada vez que, bien sea -Y- bien -Y'-, está unido a -R- y -R'- por -O-, el carbono de -R- y -R'- al que se ha efectuado dicho enlace es un carbono saturado.

10 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el compuesto que contiene el grupo sulfinato tiene la estructura



15 en la que M es un equivalente atómico de un metal; -R- es un radical orgánico; -Y es un elemento de la clase que comprende -OH,  $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$ , y  $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} - \text{C} \end{matrix}$  (alcohilo inferior), con la condición de que cuando Y es -O-H, está unido a un átomo de carbono saturado, es decir un átomo de carbono que no comprende ningún doble enlace con un carbono adyacente; e -Y' es un elemento de la clase que comprende -H e -Y.

20 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado en que el compuesto que contiene el grupo carboxilato, el grupo fosfonato o el grupo sulfinato, se utiliza en una proporción de 0,25 a 10 moles por ciento, preferiblemente de 1 a 5 moles por ciento, con relación al contenido en éster del poliéster.

25

8.- Procedimiento mejorado para la obtención de

286873

28



poliésteres lineales sintéticos.

Esta memoria consta de veintiocho páginas escritas por una sola cara.

BARCELONA, 28 MAR 1963

P. A.