



PATENTE DE INVENCION

SC. 2372

302 618

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de preparación de nuevos copoliésteres".

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

Los poliésteres obtenidos de ácidos tere- y/o
isoftálicos y de glicoles, permiten obtener películas,
fibras, hilos, etc. que después de estiraje en frío,
ofrecen resistencias elevadas y buenas propiedades me-
5. cánicas. Estos poliésteres, adolecen sin embargo del -

332018



inconveniente de ser difíciles de teñir.

- Así pues, para obtener tonalidades vivas y profundas, ha sido necesario utilizar procedimientos de teñido especiales, o bien modificar la estructura de los polímeros, pero sin disminuir sensiblemente las propiedades físicas.
- 5.

- Por lo que se refiere a la tinción por los colorantes plastosolubles, se ha puesto en práctica un procedimiento que utiliza presiones superiores a la presión atmosférica y temperaturas superiores a 100°; sin embargo, este procedimiento precisa instalaciones costosas e implica prolongados ciclos de trabajo.
- 10.

- Otro método consiste en realizar la tinción en presencia de transportadores, compuestos, que ejerzan una determinada acción de inflación sobre los poliésteres y favorezcan el ascenso de los colorantes, pero estos productos son generalmente de precio elevado, y algunas veces tóxicos.
- 15.

- La afinidad de los poliésteres con respecto a colorantes plastosolubles, ha podido mejorarse por distintas modificaciones químicas del polímero, pero hasta ahora, no se ha encontrado solución alguna completamente satisfactoria.
- 20.

- Entre las modificaciones así previstas, puede citarse, por ejemplo, la obtenida por copolimerización de ácido tereftálico (o de sus derivados), de glicol, y de un compuesto diácido aromático hidrolizado en el nú-
- 25.

302618



cleo.

- Si es posible extruir en forma de filamentos, en determinadas condiciones, algunos de los polímeros así preparados, se obtiene muy a menudo, polímeros de moléculas tridimensionales, inadecuados para proporcionar hilos de calidad textiles.
- 5.

- La función fenol del diácido hidroxilado, en efecto, bien por esterificación o eterificación durante el intercambio de éster, o bien por acoplamiento de hidrógeno con un grupo carbonilo, da origen a polímeros reticulados. Estos tiene una influencia nefasta sobre la viscosidad fundida de estos polímeros y dificulta la extrusión por vías de fusión. Además, estas uniones intercadenas, modifican las propiedades elásticas de los copoliésteres, que se transforman en frágiles. Por este hecho, el estiraje, necesario para obtener tenacidades compatibles con los empleos textiles, no puede realizarse fácilmente.
- 10.
- 15.

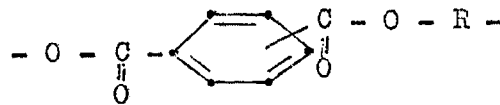
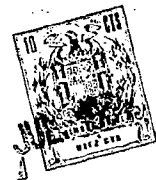
- Un fenómeno análogo, por lo que se refiere a la reticulación, con consecuencias similares, se produce cuando se substituye por el ácido vanílico el diácido aromático hidroxilado en el núcleo.
- 20.

- Este invento se refiere a nuevos copoliésteres lineales, a partir de los cuales, sin dificultad, pueden prepararse hilos, fibras, películas, etc. dotados especialmente de una buena afinidad para los colorantes y, especialmente, para los colorantes plastosolubles.
- 25.

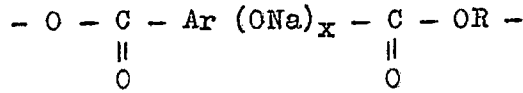
Estos nuevos copoliésteres contienen en su cadena

unidades

302618



y de 0,2 a 10% en peso de unidades



en los que R es un radical alifático o ciclo alifático divalente; Ar es un núcleo bencénico o naftal-énico, y

5. $x = 1 \text{ ó } 2$.

Para proporciones superiores al 10%, además de la afinidad tintorial, se modifican otras características de los polímeros: la resistencia mecánica, por ejemplo, se disminuye apreciablemente, de tal modo que los cuerpos moldeados, obtenidos partiendo de estos polímeros, no tienen interés práctico alguno.

10.

Para proporciones inferiores de 0,2%, no se comprueba diferencia alguna real entre la afinidad tintorial de los copoliésteres del tipo reivindicado y la de los cuerpos análogos anteriormente conocidos.

15.

Los nuevos copoliésteres de acuerdo con este invento, se preparan ventajosamente por caldeo de un diácido aromático de fórmula



con preferencia bajo la forma de éster de alcoilo infe-

20.

rior, de un diol de fórmula OH-R-OH y de dialcoxicarbonil



fenato de sodio, tal como el dimetoxi carbonil-3,5 fenato de sodio, o diethoxycarbonil-2,5-difenato de sodio-1,4.

5. Este caldeo se realiza, en presencia de catalizadores de policondensación y, eventualmente, de intercambio de éster, catalizadores conocidos en esencia. La reacción se lleva a cabo a débil presión hasta la obtención de la viscosidad deseada.

10. Los copolímeros de acuerdo con este invento se extruyen en forma de filamentos o películas, y estos productos se estiran en condiciones análogas a las utilizadas para los poliésteres lineales clásicos. Los artículos obtenidos tienen propiedades mecánicas próximas a las de los poliésteres y poseen una buena afinidad para los colorantes, especialmente los colorantes plastosolubles.

15. Los copolímeros de este invento pueden contener eventualmente en su cadena, unidades di(oxycarbonil)3,5 benceno sulfonato de sodio, oxycarbonil-5 pentanoato de zinc, etc.

20. EJEMPLO 1 - En un recipiente de 50 litros, provisto de agitador de hélice que gira a 150 revoluciones/minuto, coronado por una columna de destilación y calentado por serpentín, en el que circula fluido de caldeo, se introducen: 25 kg de tereftalato de dimetilo y 16,8 kg de glicol etilénico.

25. Esta mezcla se caldea hasta 100°; luego se pone en marcha la agitación y se agregan 0,330 kg de dimetoxycarbonil-3,5 fenato de sodio, en forma de suspensión gli-



cólica al 30%, y como catalizadores, 17,5 g de acetato de calcio y 10 g de óxido de antimonio, en suspensión glicólica.

5. La reacción de intercambio empieza cuando la temperatura de la masa llega a 114°. Se mantiene a continuación, haciendo variar el grado de retrogradación, la temperatura en la parte superior de la columna, a 64°; el metanol destila. Cuando al cabo de 5 a 20 minutos ha destilado la totalidad del metanol, la temperatura de la masa
10. de reacción alcanza los 225° aproximadamente.

El caldeo se conserva, el glicol destila; se añaden luego 17,5 g de ácido fosforoso en solución acuosa al 50%.

15. Cuando la temperatura de la masa llega a 245°, se trasvasa la masa citada a un autoclave, previamente calentado a 240°.

20. Se aplica progresivamente el vacío para obtener una presión residual de 0,2-0,3 mm de mercurio, al cabo de 2 horas. Simultáneamente, se aumenta la temperatura de la masa hasta 285°, y se la conserva en este valor, hasta terminar la operación.

25. Al cabo de 35 minutos, se obtiene un polímero de una viscosidad intrínseca (medida en un viscosímetro del tipo Ostwald, partiendo de una solución al 1% en el ortoclorofenol) de 0,56.

Este polímero se extruye en forma de filamento de 22 cabos que, después de estiraje, tienen un título de -

392618



78,7 denier, una resistencia de 2,46 g/denier y una elongación a la rotura de 8,5%.

Estos filamentos presentan, por tinción a 100° sin transportadores, con el colorante vendido con la marca

5. "Azul Latyl FL" (Azul Disperso 27, índice de colores pag. 1725, según la edición 1956) una tonalidad azul sostenido.

Los filamentos testigos, preparados partiendo de politereftalato de etileno corriente, se tiñen en azul muy claro.

10. EJEMPLO 2 - En un aparato idéntico al del Ejemplo 1, se cargan: 25 kg de tereftalato de dimetilo y 16,8 kg de glicol etilénico.

15. Después de calentar a 100° se introduce la misma mezcla catalítica indicada en el Ejemplo 1, y 0,165 kg de dimethoxycarbonil-3,5-fenato de sodio, en forma de suspensión glicólica.

20. Cuando la temperatura de la masa llega a 115°, se inicia la reacción de intercambio y se destila el metanol. Esta reacción se termina al cabo de 5 horas; entonces se eleva la temperatura y se destila el glicol.

Se continúa inmediatamente la policondondensación de la misma forma que en el Ejemplo 1 y se obtiene un polímero con una viscosidad intrínseca de 0,56 y un punto de reblandecimiento de 260°.

25. Este polímero se extruye en forma de filamentos que, después del estiraje, se tifican en azul intenso (con el colorante Azul Latyl FL) en un baño a 100° sin trans-



portador:

Los filamentos testigos, preparados partiendo de politereftalato de etileno, se tiñen en azul claro, tratados en las mismas condiciones.

5. EJEMPLO 3 - Procediendo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, se prepara un copoliéster partiendo de 25 kg de tereftalato de dimetilo,

16,8 kg de glicol etilénico

0,270 kg de adipato de metilo y de zinc

10. 0,165 kg de dimetoxicarbonil-3,5 fenato de sodio, en forma de suspensión glicólica a 30%.

El copoliéster obtenido de viscosidad intrínseca de 0,53, se extruye en forma de hilo de 22 cabos, que presenta, después del estiraje, una resistencia de 3,6

15. g/denier y una elongación a la rotura, de 20,3%.

Estos filamentos se tiñen en azul intenso por tinción a 100°C, sin transportador, con el colorante Azul Latyl FL.

20. En los filamentos testigos, de politereftalato de etileno corriente se obtienen tinciones débiles o nulas, en las mismas condiciones.

EJEMPLO 4 - Procediendo en las mismas condiciones que el Ejemplo 1, se preparan un copoliéster partiendo de:

25 kg de tereftalato de dimetilo

- 25 16,8 kg de glicol etilénico

0,555 kg de dimetoxicarbonil-3,5 bencenosulfonato de sodio machacado

3 2618



0,214 kg de dimetoxicarbonil-3,5 fenato de sodio en suspensión glicólica a 30%.

Este copoliéster, que tiene un punto de reblandecimiento de 257° se extruye en forma de filamentos.

5. Estos filamentos se tiñen en tonos oscuros, por tinción a 100°, sin transportador, con el colorante Azul Latyl FL.

Se tiñen igualmente en tono oscuro, por tinción a 100° con el colorante Azul Astrazon RL (azul básico 46,

10. Indice de Colores, pag. 173, segunda edición suplemento 1,963).

Los filamentos testigo de politereftalato de etileno corriente se tiñen poco o nada en las mismas condiciones.

- 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

- 20.

cuanto no alteren su principio fundamental. También se ha ce constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con fecha y número siguientes: 30 de julio de 1963, nº PV.943.168, acogiéndose por

- 25.

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 sobre: PROCEDIMIENTO DE



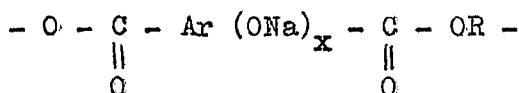
3 26 18

PREPARACION DE NUEVOS COPOLIESTERES; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- "Procedimiento de preparación de nuevos copoliésteres", que en su cadena contienen unidades



5. y de 0,2 a 10% en peso de unidades



siendo R un radical alifático o cicloalifático divalente Ar, un núcleo bencénico o naftalénico y x igual a 1 ó 2, caracterizado porque se caldea un diácido aromático de fórmula



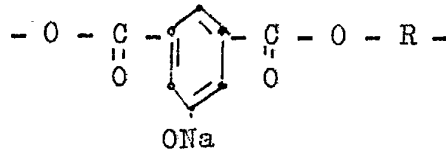
10. con preferencia bajo la forma de éster de alcohol inferior, de un diol de fórmula OH-R-OH y de dialcoxycarbonil fenato de sodio, tal como el dimetoxycarbonil-3,5-fenato de sodio, o de diethoxycarbonil-2,5-difenato de sodio-1,4, efectuándose el caldeo en presencia de catalizadores de policondensación y, eventualmente, de intercambio de éster.

15.

2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque los copoliésteres contienen grupos



y de 0,2 a 10 en peso de unidades



302618

siendo R un radical alifático o cicloalifático divalente.

3ª.- Procedimiento de preparación de nuevos copoliésteres; tal y como queda descrito substancialmente en la presente Memoria.

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

Madrid,

30 JUL. 1964

SOCIETE RHODIACETA.

J. GOMEZ ACEBO Y MODELA
R. P.