

PATENTE DE INVENCION



Ref: I.C.I. Case No. F.18528.

329.090

329090

Memoria Descriptiva
sobre

"Procedimiento para evitar la degradación por oxidación de un éter poliestérico".

=====

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

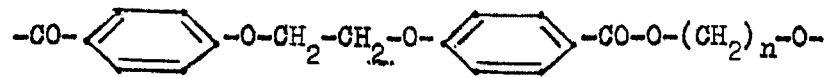
=====

Este invento se refiere a éteres poliestéricos, y mas especialmente a la protección de los éteres poliestéricos contra la degradación oxidativa.

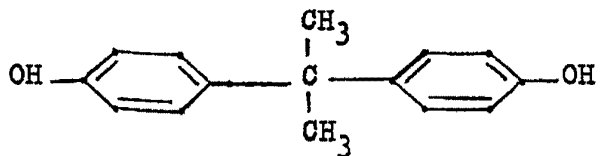
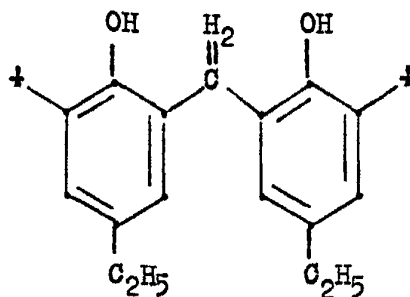
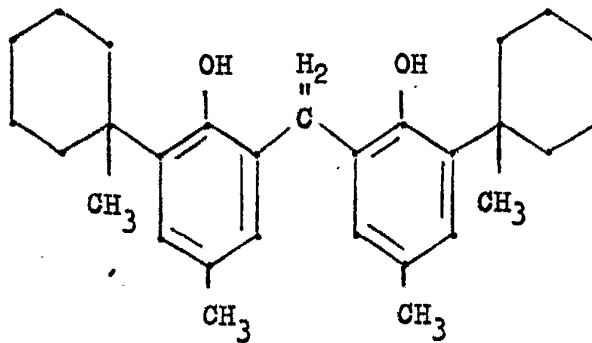
De acuerdo con este invento, se proporciona un
5. éter poliestérico formador de fibras o películas, so-

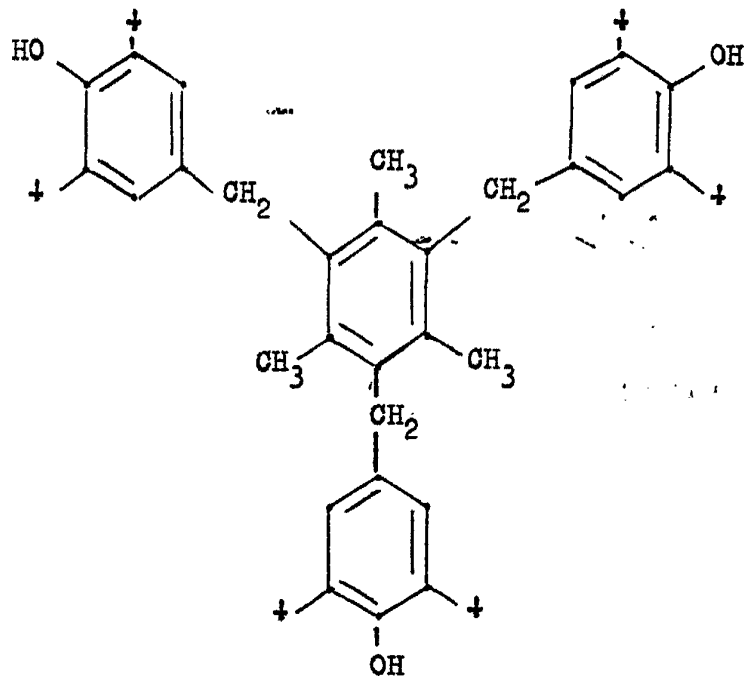


bre la base de la repetición de la unidad de la fórmula,



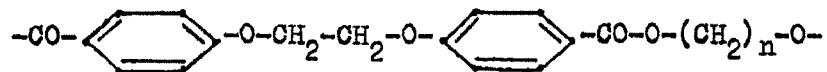
5. en la que n es un entero no inferior a 2 ni superior a 10, de susceptibilidad reducida a la degradación oxidativa en virtud de contener, íntimamente mezclado en él, de 0,1 a 5% en peso de un antióxidante con respecto al del éter poliésterico; el antióxidante mencionado es de la fórmula





en la que X representa el grupo butilo terciario.

Las propiedades del éter poliestérico formador de fibra o de película, resultan de la unidad,



5. y por lo menos el 85% de las unidades que componen las moléculas, han de ser de esta fórmula. Las unidades restantes, por ejemplo, pueden estar basadas en un ácido dicarboxílico, cuyos ejemplos son los ácidos tereftálico

14 JUL 1952

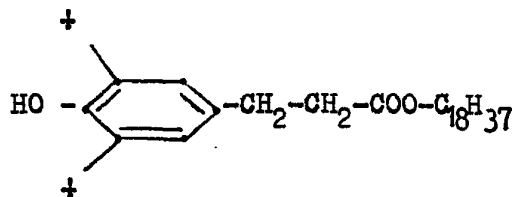
y adípico, o un segundo glicol del cual son ejemplos los empleados en la unidad principal, pero n es distinta, y el 1:4-bis-hidroximetoxiciclohexano.

- El éter poliestérico que contiene el antioxidante mezclado, puede prepararse por cualquier procedimiento conveniente, por ejemplo adición del antioxidante al reactivo o reactivos a partir de los cuales se prepara el éter poliestérico, agitación del antioxidante en el éter poliestérico preparado, previamente fundido, o la fusión conjunta de una mezcla de éter poliestérico en partículas y antioxidante en partículas también. Sin embargo, el éter poliestérico que contiene el antioxidante mezclado, se prepara con preferencia por adición del antioxidante al reactivo o reactivos a partir de los cuales se prepara el éter poliestérico. Las razones para ello, son las siguientes. En primer lugar, las dificultades inherentes a la formación de una mezcla íntima de un componente altamente viscoso, quedan eliminadas. En segundo término, en cuanto la etapa de policondensación necesaria en la producción de un éter poliestérico se combina con la adición de sustancias a la mezcla de reacción, se ve sometida a dificultades. Así pues, si la sustancia a añadir es sólida, es necesario elevar la presión de las condiciones normales de vacío o aspiración bajo las cuales se lleva a cabo la policondensación, a la presión atmosférica, antes de poder añadir la sustancia sólida. Además, la sustancia sólida ha de añadirse en forma de una dispersión en el glicol adecuado, por un método de inyección. Esto tiene el inconvenien-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

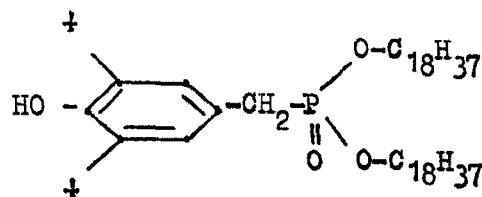


te de que la adición de nuevo glicol retarda aprecia-
blemente la terminación de la etapa de policondensa-
ción, siendo la duración del retardo tanto mayor cuan-
to mas adelantada esté la etapa de policondensación
5. a la que se agrega la dispersión.

Con objeto de que sea posible añadir el anti-
oxidante antes de la etapa de policondensación, es ne-
cesario que el antioxidante soporte las condiciones
de la reacción de policondensación, sin perder su efec-
10. tividad. Se ha comprobado que los antioxidantes indi-
cados anteriormente, son satisfactorios a este respec-
to. Los antioxidantes que han demostrado ser insatis-
factorios a este respecto son disulfuro de diisopropi-
lo ditiofosforilo y ditiocarbonato de cinc^{dibutilo}; el empleo
15. de los mismos da origen a un éter poliésterico amari-
llo, bis-2-butiloterciario-4-metil fenol y,



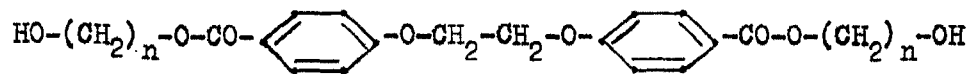
cuyo empleo lleva a un éter poliésterico de peso mole-
cular demasiado reducido para poseer propiedades de
formación de fibras o películas, y



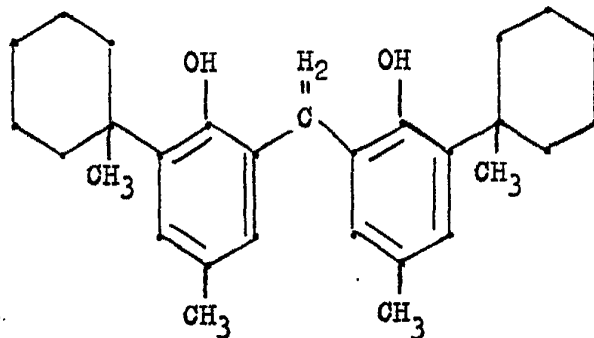
14 JUN 1957

que se descompone en las condiciones de policondensación. En estas fórmulas, + representa un radical butilo-terciario.

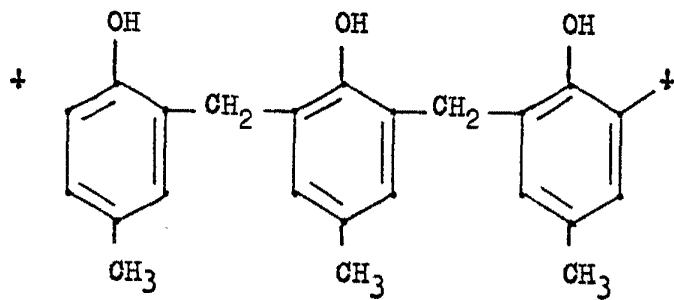
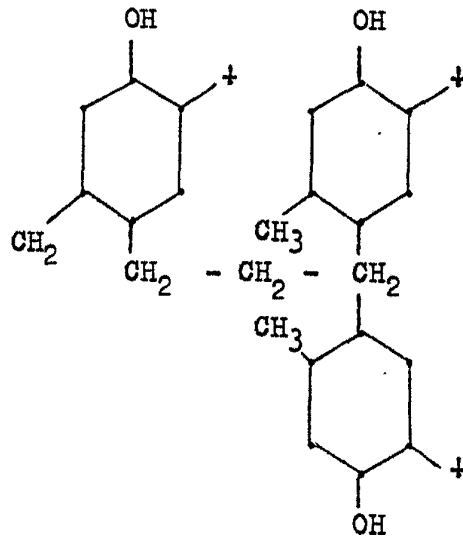
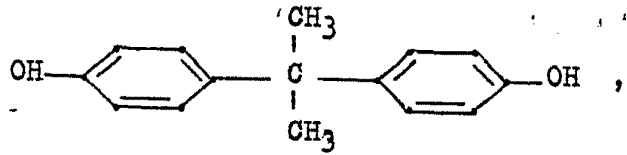
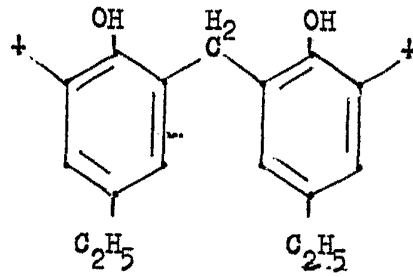
5. De acuerdo con otro aspecto de este invento, se proporciona un procedimiento para la preparación de un éter poliésterico en el que un compuesto de la fórmula,

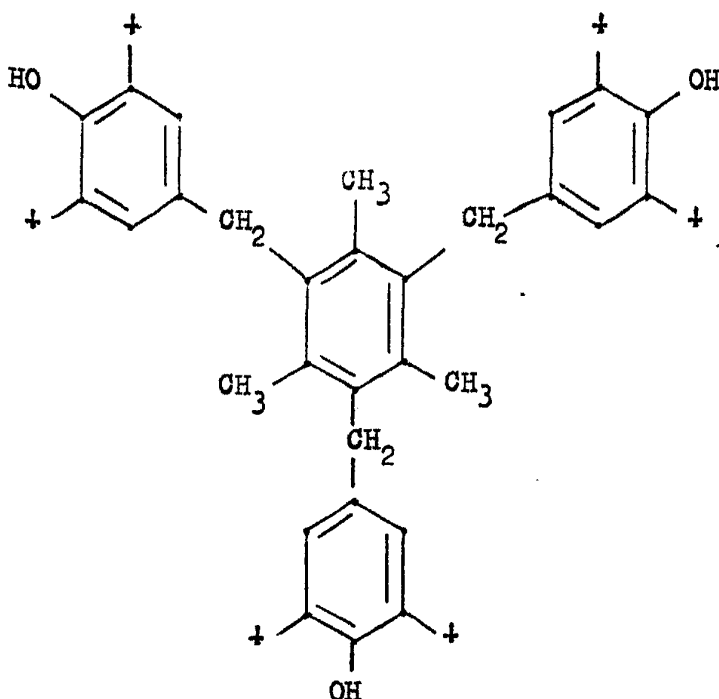
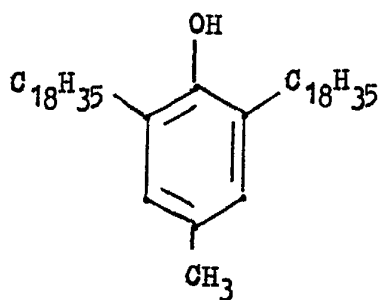


10. se somete a una policondensación en presencia de un catalizador de policondensación, a una temperatura elevada, en condiciones de vacío o aspiración, con evolución de glicol hasta que se forma un éter poliésterico de peso molecular adecuado para la formación de películas o fibras, caracterizado porque antes de la aplicación del vacío o aspiración, se añade al reactivo un oxidante de la fórmula



14 JUL 





en la que + representa el grupo butilo terciario, en una cantidad equivalente a 0,1-5% en peso del éter poliésterico final.

5. El éter poliésterico que contiene antioxidante de acuerdo con este invento, es de uso especial en la preparación de fibras para el hilado en fusión. Estas



fibras han mejorado su estabilidad oxidativa, esto es de importancia especial en fibras que han de utilizarse para la preparación de cordones para cubiertas de ruedas de automóvil.

5. Con objeto de que el procedimiento de este invento pueda entenderse mas claramente figuran a continuación algunos ejemplos de métodos para la puesta en práctica de dichos inventos. Los ejemplos, en los que todas las partes son ponderales, no tienen carácter limitativo alguno.

10.

EJEMPLO 1 - Se hicieron reaccionar 120 partes del éster dimetílico de 1:2-bis(4-carboxifenoxi)

15.

etano, con 55 partes de etilén glicol, en condiciones de intercambio de ésteres, utilizando como catalizador 0,084 parte de acetato de calcio. Cuando el intercambio de ésteres se hubo terminado, a juzgar por la evolución de la cantidad teórica de metanol para la reacción completa, se añadió 0,048 parte de trióxido de antimonio, elevándose a la temperatura a 282°C, y manteniéndola bajo una presión de 0,02 mm de mercurio, durante 2 horas. El éter poliestérico resultante tenía una viscosidad relativa de 1,62 medida en una solución al 1% en ácido dicloroacético, a 25°C.

20.

25.

El éter poliestérico se hiló en fusión a 283°C para proporcionar una fibra de viscosidad relativa 1,62 (medida como se ha dicho). La fibra se expuso a una corriente lenta de aire seco, a una temperatura de 175°C, durante 24 horas. Al final de este periodo, la fibra era de color amarillo, y la viscosidad relativa se comprobó que había descendido a 1,29 (medida como se

30.



ha dicho).

EJEMPLO 2 - Se repitió el Ejemplo 1, exáctamente, con
===== la excepción de que al final de la etapa de intercambio de ésteres, se añadió 0,037 parte de ácido fosforoso, al mismo tiempo que se agregó el trióxido de antimonio. El polímero resultante tenía una viscosidad relativa de 1,52 (medida como se dijo en el Ejemplo 1).

5. El éter poliestérico se hiló en las mismas condiciones empleadas en el Ejemplo 1. La viscosidad relativa de la fibra obtenida era de 1,51 (medida como se describe en el Ejemplo 1). La fibra resultante se expuso a una corriente reducida de aire seco, a una temperatura de 175°C durante 24 horas. Al final de este período, la fibra era de color blanco mate, y la viscosidad relativa había descendido a 1,34 (medida como se describe en el Ejemplo 1).

10. EJEMPLO 3 - Se hicieron reaccionar 1552 partes de éster
===== dimetílico de 1:2-bis(4-carboxifenoxi)etano, con 880 partes de etilén glicol, en condiciones de intercambio de ésteres, utilizando 1,09 parte de acetato cálcico como catalizador. Cuando el intercambio de ésteres fué completo, a juzgar por el desprendimiento de la cantidad teórica de metanol para la reacción completa, se añadieron 2,17 partes de fosfato de trifenilo, 0,93 parte de trióxido de antimonio y 7,76 partes del antioxidante bis[2-hidroxi-3-(1-metilciclohexil)-5-metilfenil]metano. La temperatura se elevó a 285°C y se conservó en la masa sometida a una presión de 0,02 mm de mercurio, durante 2 horas. El éter poliestérico



14 M.

resultante, tenía una velocidad relativa de 1,81 (medida como se ha descrito en el Ejemplo 1).

5. El éster poliestérico se hiló en fusión en las mismas condiciones usadas en el Ejemplo 1. La fibra resultante tenía una viscosidad relativa de 1,72. La fibra se expuso a una corriente lenta de oxígeno seco a una temperatura de 175°C, durante 24 horas. Al final de este tratamiento la viscosidad relativa se comprobó que había ascendido a 1,99 (medida como se describe en el Ejemplo 1).

10. El ácido fosforoso y el fosfito de trifenilo son conocidos en la técnica como estabilizadores eficaces ante todo durante el procedimiento de poliesterificación.

15. Puede observarse que en el Ejemplo 3, durante el tratamiento de calor en el ensayo, la viscosidad relativa aumentó, demostrando el desarrollo de una ulterior policondensación. En los Ejemplos 1 y 2, la ulterior policondensación presumida, ha de considerarse que se ha anulado con creces, por la rotura de cadenas debida a la degradación.

20. EJEMPLO 4 - Un éster poliestérico se preparó, de acuerdo con el método del Ejemplo 3, excepto el empleo de 0,776 partes de acetato de manganeso como catalizador de intercambio de ésteres y no se añadió compuesto de fósforo o antioxidante alguno. El polímero se hiló en fusión, y la hebra resultante se estiró para dar una fibra de las propiedades siguientes:

30.

Viscosidad relativa (medida como en Ejemplo 1)	1,74
Tenacidad	5,1 g/denier



Extensión

10,1 %

Módulo 2%

71,0 g/denier/100% extensión

La fibra se trató a continuación en una corriente lenta de oxígeno seco a 175°C durante 24 horas y sus propiedades se midieron de nuevo con los resultados siguientes:

Viscosidad relativa (medida como en Ejemplo 1)	1,33
Tenacidad	0,3 g/denier
Extensión	2,1 %
Módulo 2%	1

5. EJEMPLO 5 - Se preparó un éter poliestérico por el mismo método del Ejemplo 4, excepto que se añadieron 6,21 partes de ácido fosforoso al final del intercambio de ésteres. El polímero se hiló en fusión y la hebra resultante se estiró para proporcionar una fibra de las propiedades siguientes:

Viscosidad relativa (medida como en Ejemplo 1)	1,80
Tenacidad	6,2 g/denier
Extensión	8,4 %
Módulo 2%	78,0 g/denier/100% extensión

La fibra se expuso a continuación a una corriente de oxígeno seco a 175°C, durante 24 horas y sus propiedades se midieron de nuevo con los resultados siguientes:

Viscosidad relativa	1,71
Tenacidad	4,6 g/denier
Extensión	8,1 %
Módulo 2%	46,0 g/denier/100% extensión



EJEMPLO 6 - Se repitió exáctamente el Ejemplo 3, y el polímero resultante se hiló a continuación en fusión para proporcionar una hebra que luego se estiró. La fibra estirada tenía las propiedades siguientes:

Viscosidad relativa	1,71
Tenacidad	6,6 g/denier
Extensión	7,5%
Módulo 2%	66,0 g/denier/extensión 100%

5. La fibra se expuso a continuación a una corriente de oxígeno seco a 175°C durante 24 horas, y sus propiedades se midieron nuevamente con los resultados siguientes:

Viscosidad relativa	1,77
Tenacidad	5,9 g/denier
Extensión	11,1%
Módulo 2%	39,0 g/denier/extensión 100%

EJEMPLO 7 - Se repitió exáctamente el Ejemplo 3, excepto que en lugar de 1,09 partes de acetato cálcico, como catalizador de intercambio de ésteres se utilizó 0,776 parte de acetato de manganeso. El éster poliésterico se hiló en fusión y la hebra resultante se estiró para proporcionar una fibra de las propiedades siguientes:

Viscosidad relativa	1,80
Tenacidad	6,4 g/denier
Extensión	7,2%
Módulo 2%	74,0 g/denier/extensión 100%

15. La fibra se expuso a continuación a una corriente de oxígeno seco a 170°C, durante 24 horas y sus propiedades se midieron de nuevo con los siguientes resultados:



Viscosidad relativa	1,82
Tenacidad	6,2 g/denier
Extensión	12,7 %
Módulo 2%	58,0 g/denier/100% extensión

5. EJEMPLO 8 - Se preparó un éter poliestérico, exáctamen-
te como se describe en el Ejemplo 3, con la
excepción de que como antioxidante, se añadió 0,6 parte
de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano. El polímero resultan-
te se hiló en fusión y proporcionó una fibra con una
viscosidad relativa (medida como se describe en el Ejem-
plo 1) de 1,54. La fibra se expuso a continuación a una
corriente de oxígeno seco a 175°C, durante 24 horas. Des-
pués de este tratamiento, la viscosidad relativa de la
fibra no se alteró.

10. EJEMPLO 9 - Se preparó un éter poliestérico exáctamen-
te como se describe en el Ejemplo 1, con
la excepción de que como oxidante, se agregó 0,6 parte
de 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5 di terc butilo - 4-hi-
droxifenilo)metilbenceno. El polímero resultante se hi-
ló en fusión para proporcionar una fibra con una visco-
sidad relativa (medida como se describe en el Ejemplo 1)
de 1,71. La fibra se expuso a continuación a una corrien-
te de oxígeno seco a 175°C, durante 24 horas. La visco-
sidad relativa de esta fibra después del tratamiento ci-
tado, no fué jamás la de la fibra antes del tratamiento.

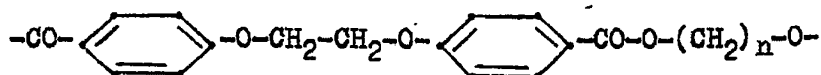
N O T A

25. Descrita suficientemente la naturaleza del inven-
to, así como la manera de realizarlo en la práctica, de-
be hacerse constar que las disposiciones anteriormente

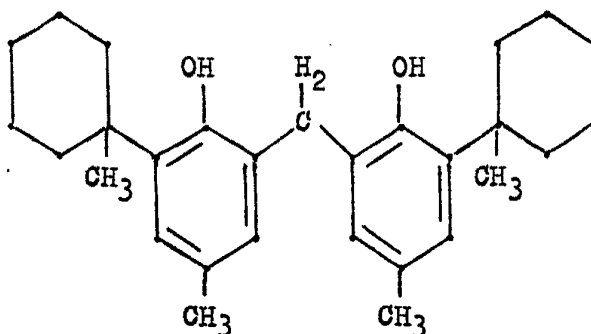


indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Inglaterra, con fecha 14 de julio de 1966, nº 29822/65, que fué completada el 9 de julio de 1966; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, 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 PARA EVITAR LA DEGRADACION POR OXIDACION DE UN ETHER POLIESTERICO"; caracterizándose por lo siguiente:

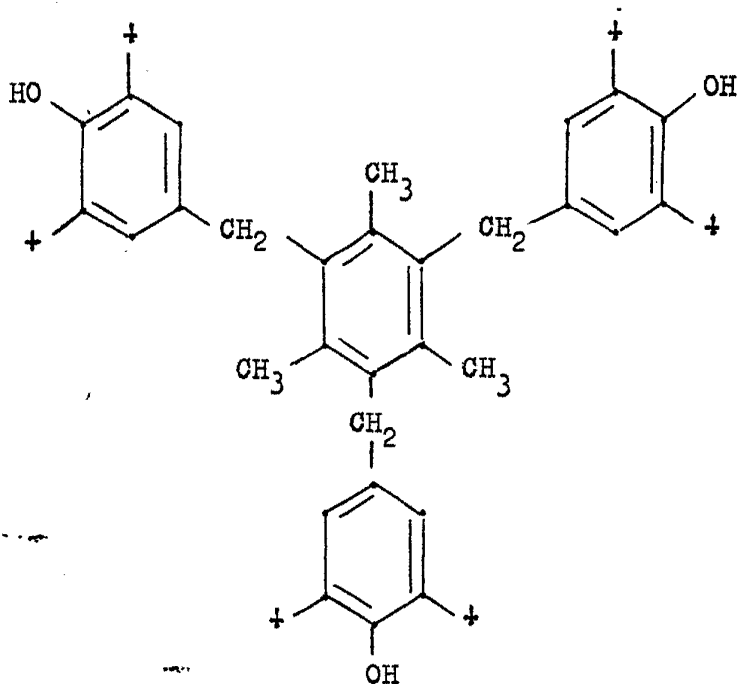
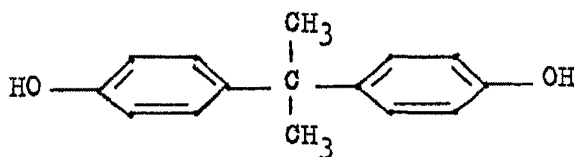
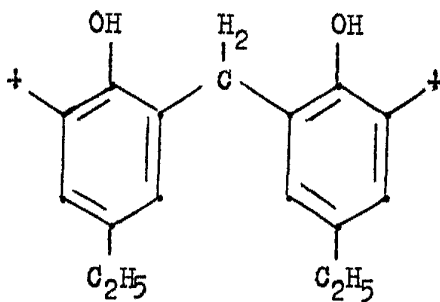
1ª.- "Procedimiento para evitar la degradación por oxidación de un eter poliesterico", caracterizado porque en una primera etapa se mezclan íntimamente un compuesto de fórmula



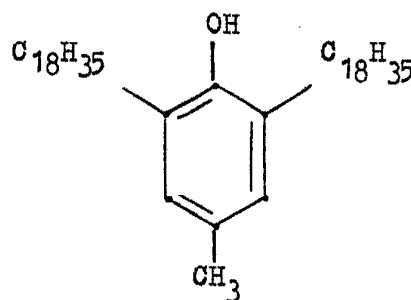
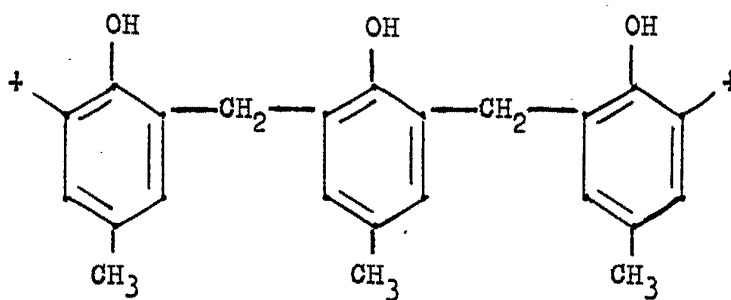
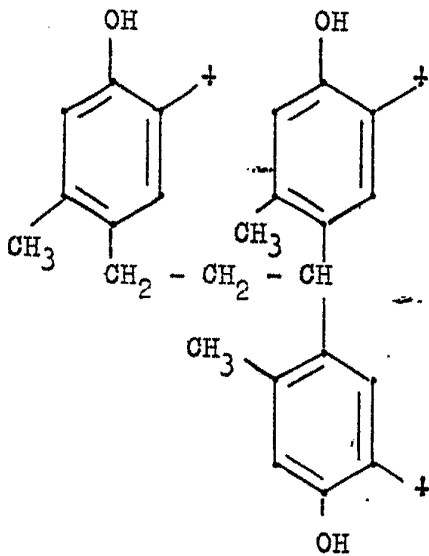
en la que n no es inferior a 2 ni superior a 10, con un reactivo antioxidante de fórmulas



14 Jul 1945



14 JUL 1968





14

en las que + representa el radical butilo terciario, y en una segunda etapa se somete esta mezcla a policondensación en presencia de un catalizador de policondensación a temperatura elevada y bajo vacío.

5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente antioxidante se adiciona en una cantidad equivalente de 0,1 a 5% en peso del éter poliésterico final.

10. 3ª.- "Procedimiento para evitar la degradación por oxidación de un eter poliésterico", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 19 hojas escritas a máquina por una sola cara.

14 JUL. 1958

Madrid

15.

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz