

5337 14

191 NOV. 1919



P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N
=====

a favor de

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

por:

"Procedimiento para la fabricación de poliésteres con
una distribución de peso molecular particular"

=====

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 procedimiento
para la fabricación de poliésteres con una distribución
de peso molecular particular, caracterizado por el hecho
de que dos o más poliésteres de pesos moleculares medios
diferentes (a continuación por peso molecular se entenderá



el peso molecular medio) de estructura química sensible-
mente igual, se calientan en presencia de una pequeña can-
tidad de una substancia que tiene por efecto disminuir o
parar la reacción de intercambio de ésteres.

5 El procedimiento de la presente patente tiene por ob-
jeto la fabricación de poliésteres con una distribución de
peso molecular particular estable sin cambiar la distribu-
ción de peso molecular y sin provocar reacción de cambio
entre los poliésteres de pesos moleculares diferentes aún
10 calentándolos durante largo tiempo.

También tiene por objeto el procedimiento de la pre-
sente patente la fabricación de fibras, películas y otros
artículos conformados a partir de poliésteres. Se obtiene
una resistencia al amarilleamiento, una capacidad de moldeo
15 y una afinidad al tinte excelentes, utilizando poliésteres
cristalinos con un punto de fusión superior a 200°C, sin
que el punto de fusión elevado afecte sensiblemente la te-
nacidad elevada y las otras propiedades físicas y químicas
superiores de estos poliésteres cristalinos.

20 En lo que se refiere a la distribución de los pesos
moleculares de los poliésteres se sabe ahora que sigue la
distribución más probable de Flory a medida que se efectúa
la reacción de policondensación y que incluso si se añade
un segundo poliéster de peso molecular diferente, se produ-
25 ce una reacción de intercambio entre los poliésteres de pe-
so molecular diferente que hace variar la distribución de
peso molecular volviéndose finalmente a la distribución más
probable de Flory. Además es ya conocido que la distribu-
ción de peso molecular tiene una influencia importante so-
30 bre las propiedades de los polímeros; por ejemplo para me-



jorar las características de moldeo de los polímeros de alto peso molecular se les puede añadir un polímero de peso molecular bajo y, para mejorar la resistencia al amarilleamiento de las fibras de tereftalato de polietileno se ha en-

5 ensayado la adición de una pequeña cantidad de tereftalato de polietileno de bajo peso molecular.

No obstante, en el caso de poliésteres, si se desea obtener un poliéster con una distribución de peso molecular particular mezclando poliésteres de pesos moleculares distintos,

10 tos, se produce una reacción de intercambio cuando se calientan, tal como ya se ha explicado, que provoca una modificación de la distribución de peso molecular, de modo que es imposible obtener un poliéster con una distribución de peso molecular particular, que sea estable a la fusión, a la hilatura,

15 ra, al moldeo y en otras diversas condiciones. Por ejemplo, para mejorar la resistencia al amarilleamiento de las fibras de tereftalato de polietileno, si se añade al tereftalato de polietileno de peso molecular elevado una débil cantidad de tereftalato de polietileno de bajo peso molecular, se produce

20 una reacción de intercambio durante la hilatura y es difícil obtener el resultado deseado, ya que no existe diferencia sensible con el que se obtiene al hilar un polímero de peso molecular algo inferior al del polímero de alto peso molecular inicial.

25 Después de investigar si se podían evitar las dificultades antedichas, se ha encontrado que se obtienen poliésteres con una distribución de peso molecular sensiblemente estable, calentando dos o más poliésteres que tengan pesos moleculares diferentes y sensiblemente la misma estructura química, en

30 presencia de una substancia A tal como el fosfato de trifenilo.



Según el procedimiento de la presente patente es posible fabricar poliésteres que conserven sensiblemente su distribución inicial de peso molecular, mezclando dos o más poliésteres y añadiendo la substancia A simultáneamente o antes de
5 efectuar la mezcla de estos poliésteres de pesos moleculares diferentes. Se añade la substancia A después de haber mezclado y calentado dos o más poliésteres o mientras la reacción de intercambio de ésteres se ha conducido de forma conveniente obteniéndose de esta forma poliésteres con una distribu-
10 ción de peso molecular deseada.

Para asegurarse de la disminución de la reacción de intercambio entre los poliésteres de pesos moleculares diferentes, puede medirse la viscosidad de una solución del producto de la reacción.

15 Cuando se compara una mezcla de un poliéster de peso molecular elevado y de un poliéster de peso molecular bajo, con un poliéster de peso molecular intermedio al de los poliésteres antedichos, obtenido por reacción de intercambio entre estos dos poliésteres, como que el peso molecular medio
20 medido por viscosidad de este último es inferior al del primero, aunque los pesos moleculares medios sean iguales, es posible seguir la reacción midiendo la viscosidad del producto reaccionante, representándose la viscosidad por la viscosidad intrínseca ($[\eta]$ dl/g) medida a 30°C en un disolvente mixto
25 constituido por 50 partes en peso de tetraclorometano y por 50 partes en peso de fenol. En un sistema reaccionante en el que se disminuye la reacción de intercambio de ésteres, no hay disminución de la viscosidad $[\eta]$, mientras que en un sistema en que se produce una reacción de intercambio, la viscosidad
30 $[\eta]$ disminuye.



Para explicar más claramente el efecto del procedimiento de la presente patente, se estudiará el caso de una mezcla de un tereftalato de polietileno de alto peso molecular y de un tereftalato de polietileno de bajo peso molecular

5 En ausencia de substancia A, la viscosidad $[\eta]$ disminuye gradualmente durante el calentamiento y la fibra obtenida a partir de esta substancia presenta una débil resistencia al amarilleamiento; si se añade una pequeña cantidad de una substancia de bajo peso molecular y cuanto más importante

10 es la cantidad añadida la resistencia al amarilleamiento es algo mejor. No obstante, es imposible obtener en la práctica fibras de tenacidad elevada.

Por otra parte, si la mezcla contiene la substancia A conforme al procedimiento de esta patente, no se produce una

15 disminución de la viscosidad $[\eta]$, aún calentando durante largo tiempo, y la distribución de peso molecular se mantiene al valor que tenía en el momento de la mezcla; la fibra obtenida presenta una excelente resistencia al amarilleamiento y una elevada tenacidad para un amplio intervalo de la substancia de bajo peso molecular añadida.

20

Como substancia A utilizable conforme al procedimiento de la presente patente, se puede escoger cualquier substancia que disminuya o detenga la reacción de intercambio de éster sin embargo se prefieren los compuestos fosforados orgánicos y minerales.

25

Como ejemplos de compuestos orgánicos fosforados pueden citarse el fosfito de trifenilo, el fosfato de tri (2,3 dibro mopropilo), el cloruro de tetrahidrometilfosfonio, el fosfito de tri(tridecilo), el fosfito ácido de dietilo, el fósfito de tricresilo, el fosfito de 2-etil-hexilo de octilo y de fenilo

30 el fosfito de difenilo, el fosfito de trihexilo, el

11 NOV.



fosfito de tributilo, el fosfito ácido de di(2-etilhexilo),
el fosfato ácido de butilo, el fosfato de tridifenilo, el
pirofosfato de tetrabutilo. Además pueden usarse como com-
puestos órganofosforados el "Phosgard" C-22-R (Monsanto Che-
5 mical Co), el "Phosgard" C-32 (Monsanto), el 8-V-1 (Harchow
Chemical Co), K-60 o K-70 (Metsat Chemical Co), thermo
lite 180 o 166 (Metal and Thermit Co.) que son compuestos
comerciales. Como ejemplo de compuestos fosforados minera-
les se pueden citar el fosfato de amonio, el fosfato ácido
10 de diamonio, el fosfato diácido de amonio, el fosfato de
diamonio y de sodio, el fosfato ácido de magnesio, el fosfa-
to ácido de manganeso, fosfato de magnesio y de amonio, fos-
fito diácido de amonio, pirofosfito de diamonio y de sodio.

Como poliésteres sensiblemente poseedores de las mis-
15 mas unidades estructurales químicas utilizables en el proce-
dimiento de la patente, pueden citarse los poliésteres de
ácidos dicarboxílicos o sus derivados, los compuestos dihi-
droxilados o sus derivados, o los poliésteres de los ácidos
carboxílicos hidroxilados o sus derivados y otros poliésteres
20 convenientes. Como ejemplos de monómeros para obtener un
poliéster conveniente, pueden utilizarse los ácidos dicar-
boxílicos tales como el ácido tereftálico, el ácido adípico,
el ácido sebácico y como compuestos dihidroxilados se utili-
za el etilenglicol, el propilenglicol, el tetrametilenglicol
25 el dietilenglicol, el trimetilenglicol, el 1-4-ciclohexano
dimetanol, la hidroquinona, el catecol, la resorcina, el
4-4'-difenilol propano y como ácido carboxílico^{hidroxilado}/se utiliza
el ácido 4-(β -hidroxi-etoxi) benzoico, el ácido o, m, o p-
hidrobenzoico. Los dos o varios poliésteres que se utilicen
30 pueden ser aquellos que tienen sensiblemente las mismas uni-



5 dades estructurales químicas y comprenden no solamente los homopolímeros sinó también los copoliésteres copolimerizados con una pequeña cantidad de otro monómero, los poliésteres ramificados obtenidos por ejemplo del pentaerititol y también los poliésteres modificados por cualquier otra sustancia como un polímero de estireno y de metacrilato de metilo.

10 La adición de la sustancia A, conforme al procedimiento de la presente patente, a los dos o más poliésteres de pesos moleculares diferentes y constituidos sensiblemente por las mismas unidades estructurales químicas, puede efectuarse antes o durante la mezcla por fusión de los poliésteres, o después de un cierto tiempo de calentamiento y de fusión; cuando se fabrican fibras y otros artículos moldeados puede añadirse la sustancia A a la mezcla en polvo de dos
15 o más poliésteres de pesos moleculares diferentes, destinada a ser fundida y moldeada. La mezcla se calienta en un sistema, purgado con un gas inerte, a la presión atmosférica o bajo presión elevada, o en un sistema que conserve una presión reducida después de haber sido purgado con un gas
20 inerte. Puede utilizarse la sustancia A en una cantidad de 0,02 a 4,0%, preferiblemente de 0,2 a 2,0%, del peso total de los dos o más poliésteres de pesos moleculares diferentes. El peso molecular y el porcentaje en la mezcla de los dos o más poliésteres de pesos moleculares diferentes
25 puede tener cualquier valor, pero para obtener fibras con una excelente resistencia al amarilleamiento a partir de un poliéster cristalino de punto de fusión elevado, es conveniente utilizar de 60 a 99,7% sobre el peso total, del poliéster de alto peso molecular de viscosidad $[\eta]$ comprendida
30 entre 0,4 y 0,9 y de 40 a 0,3% del polímero de bajo peso molecular de viscosidad $[\eta]$ inferior a 0,3.



Los poliésteres obtenidos según el procedimiento de la presente patente con una distribución particular del peso molecular, pueden utilizarse en la fabricación de fibras, películas u otros artículos moldeados y también
5 de materiales para pintar.

A continuación se ilustra el procedimiento de la presente patente mediante los ejemplos siguientes:

EJEMPLO 1

Se introducen en un recipiente 90 partes en peso (la
10 palabra partes significará a continuación: partes en peso)
de tereftalato de polietileno de peso molecular elevado
y de viscosidad $[\eta]$ de 0,60 (sintetizado por reacción de in-
tercambio y policondensación según un procedimiento cono-
cido utilizando el acetato de zinc y el óxido de antimonio
15 como catalizadores, a partir de tereftalato de dimetilo y
de etilenglicol), 10 partes de tereftalato de polietileno
de bajo peso molecular con una viscosidad $[\eta]$ de 0,11 (sinte-
tizado de la misma manera), y 1,00 parte de fosfito de tri-
fenilo; se purga cuidadosamente el recipiente con nitróge-
no y se calienta a una temperatura de 275°C, obteniéndose
20 un poliéster que no presenta disminución de viscosidad
 $[\eta]$ representada por la relación $\frac{[\eta]}{[\eta]_0}$ en la que $[\eta]_0$ se
mide directamente después de la mezcla. Cuando se calienta
una composición de poliéster parecida en las mismas condi-
25 ciones pero sin añadir fosfito de trifenilo, se reduce
considerablemente la viscosidad.



T a b l a I

Variación de $[\eta]$ de la composición de tereftalato de polietileno $[\eta]$
 $[\eta]_0$

Tiempo de calentamiento	Con adición de Fosfato de trifenilo	Sin adición
1/4 hora	0,99	0,91
1/2 "	0,98	0,80
1 "	0,98	0,73
2 horas	0,97	0,72

Se añade una composición de poliéster parecida sin adición de fosfito de trifenilo, durante veinte minutos en las mismas condiciones, obteniéndose entonces un poliéster con una viscosidad $[\eta]$ de 0,87 , pero añadiendo 1,00 partes de fosfito de trifenilo y calentando aún durante dos horas, se obtiene entonces un poliéster de viscosidad $[\eta]$ igual a 0,86.

Se hila por fusión según un procedimiento conocido un poliéster con una viscosidad $[\eta]$ de 0,98, obtenido por adición de fosfito de trifenilo (al principio) a una composición poliéster parecida y calentada durante treinta minutos en las mismas condiciones, se estira la fibra obtenida unas 5 veces su longitud original, la fibra estirada tiene una tenacidad en seco de 4,2g/den a 4,9 g/den. y un alargamiento de 26 a 30%; los hilos fabricados con esta fibra tienen una excelente resistencia al amarilleamiento comparados con los fabricados a partir de tereftalato de polietileno corriente.

EJEMPLO 2.

A 99 partes de tereftalato de polietileno de alto peso



molecular con una viscosidad $[\eta]$ de 0,59 se añade una parte de tereftalato de polietileno de bajo peso molecular, de peso molecular medio 750 y una parte de "Phosgard" C-22-R, se calienta la mezcla en las mismas condiciones que las del ejemplo 1 y se obtiene al cabo de dos horas un poliéster con una viscosidad $[\eta]$ de 0,96. Por otra parte, calentando la misma composición de poliéster durante dos horas sin añadir "Phosgard" C-22-R, el valor de $\frac{[\eta]}{[\eta]_0}$ queda reducido a 0,70.

EJEMPLO 3

A 90 partes de adipato de polietileno de alto peso molecular con una viscosidad $[\eta]$ de 0,56, se le añaden 10 partes de adipato de polietileno de bajo peso molecular con una viscosidad $[\eta]$ de 0,16 y 0,50 partes de fosfato ácido de diamonio; se introduce la mezcla en un reactor suficientemente purgado con nitrógeno, calentándola a una temperatura de 265°C, produciéndose entonces una débil disminución de viscosidad $[\eta]$ como puede verse en la tabla 2. Por otra parte, calentando la misma composición de poliéster sin adición de fosfato ácido de diamonio en las mismas condiciones, se reduce considerablemente la viscosidad $[\eta]$.

T a b l a II

Variaciones de $[\eta]$ de una composición de adipato de polietileno $\frac{[\eta]}{[\eta]_0}$

Duración del calentamiento	Con adición de Fosfato ácido de diamonio	Sin adición
L/4 hora	1,00	0,95
1/2 "	0,98	0,82
1 "	0,96	0,76
2 horas	0,96	0,72



11 NOV 1966

EJEMPLO 4

5 A 80 partes de poli-4-(β -hidroxi-etoxi) benzoato de alto peso molecular con una viscosidad $[\eta]$ de 0,60 se añaden 20 partes de poli-4-(β -hidroxi-etoxi) benzoato de bajo peso molecular con una viscosidad $[\eta]$ de 0,13 y una parte de fosfato de tri (2,3-dibromopropilo), se calienta la mezcla en un reactor, cuidadosamente purgado con nitrógeno, hasta una temperatura de 250°C, y al cabo de dos horas se obtiene un poliéster de viscosidad $\frac{[\eta]}{[\eta]_0}$ de 0,97.

10 Por otra parte calentando durante dos horas la misma composición de poliéster sin adición de fosfato de tri-(2,3-dibromo propilo) la viscosidad $\frac{[\eta]}{[\eta]_0}$ se reduce a 0,65.

N O T A

=====

15

Se reivindica como objeto de esta patente:

1.- Procedimiento para la fabricación de poliésteres con una distribución de peso molecular particular, caracterizado en que se calientan dos o más poliésteres constituidos sensiblemente por las mismas unidades estructurales químicas y de pesos moleculares diferentes, en presencia de una
20 pequeña cantidad de una sustancia capaz de disminuir o detener la reacción de intercambio de éster.

2.- Procedimiento para la fabricación de poliésteres con una distribución de peso molecular particular.
25

Esta memoria consta de once páginas escritas por una sóla cara.

BARCELONA, 11 NOV 1966

Fp A.

JOAQUÍN SOLIBAR
P. P.