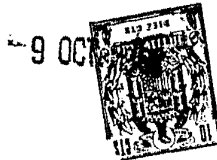


345906

P - 36.428

Nº 96380



Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION **por 20 años**

a nombre de ALPINE CHEMISCHE AKTIENGESELLSCHAFT

entidad / de nacionalidad austriaca

con domicilio en Kufstein/Tirol, Austria

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COPOLIES
TERES" (Clase Internacional CO8g D01f)



Son conocidos copoliesteres a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos, por ejemplo ácido tereftálico, dioles alifáticos o alicíclicos, por ejemplo etilén glicol, y otros compuestos formadores de poliesteres, por ejemplo productos de oxietilación de compuestos con dos grupos hidroxilo fenólicos en la molécula, por ejemplo de 4,4'-dihidroxidifenildimetano (Bisfenol A). Las fibras fabricadas a partir de los mismos tienen valores muy altos de encogimiento por cocción y una buena aptitud para ser teñida, pero poseen una resistencia en seco y una resistencia relativa en húmedo menores que el politereftalato de etileno, y una estabilidad frente al calor relativamente pequeña. Además, son conocidos copoliesteres poco reticulados o ramificados a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos, dioles alifáticos o alicíclicos y compuestos con más de dos grupos carboxilo o grupos hidroxilo alifáticos en la molécula, por ejemplo glicerina, pentaeritrita, ácido trimelítico o ácido piromelítico. Con una reticulación o ramificación creciente, los poliesteres pueden ser transformados especialmente hilados en masa fundida, con menos facilidad, y las fibras obtenidas son menos susceptibles de ser estiradas.

Se ha encontrado que en los copoliesteres a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos (a), dioles alifáticos o alicíclicos (b), productos de oxialcoholación de compuestos con dos grupos hidroxilo fenólicos en la molécula (c), y compuestos con mas de dos grupos carboxilo o grupos hidroxilo alifáticos en la molécula (d), se mejoran las propiedades menos buenas de ambos tipos de copoliesteres conocidos, y se reunen o combinan sus buenas propiedades. Puen-

345906



den ser transformados con facilidad, es decir pueden, por ejemplo, ser hilados en masa fundida y subsiguientemente estirados, así como colados por inyección o extruidos y producen fibras que muestran muy buenas resistencias en seco y en húmedo, y además son resistentes a la formación de bolitas, son bien o muy tingibles, son estables frente al calor y tienen estabilidad de forma. La dependencia de la temperatura de las propiedades elásticas, especialmente del módulo inicial, es pequeña y es buena la recuperación elástica según ASTM con un alargamiento de 5%, especialmente a temperaturas por encima de la temperatura ambiente. Es pequeño el encogimiento residual por cocción por ejemplo después de una fijación en aire a 160°C con longitud constante, aunque se puede hacer variar en gran manera el comportamiento del encogimiento antes de la fijación mediante el modo de transformación o tratamiento.

Estos nuevos copoliésteres pueden contener de los cuatro grupos de componentes, uno o varios compuestos de cada uno. En calidad de ácidos dicarboxílicos aromáticos (a), se prefiere especialmente el ácido tereftálico. Además se consideran, por ejemplo, el ácido isoftálico, el ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, el ácido 4,4'-difenildicarboxílico y el ácido 2,5-dimetoxitereftálico, así como mezclas de estos ácidos.

Los dioles alifáticos (b) especialmente importantes tienen la fórmula general $\text{HO}(\text{CXY})_n\text{OH}$, en que X e Y significan independientes entre ellos hidrógeno o alcoholes de bajo peso molecular con 1 a 4 átomos de carbono y n es de 2 a 10. Entre estos es especialmente importante sobre todo el etilén glicol. Además son apropiados, por

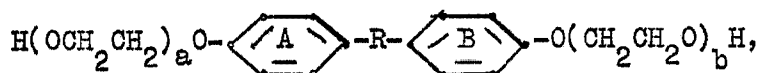
345906



ejemplo, 1,4-butanodiol, 1,2-propanodiol y 2-metilpentanodiol-1,5. Un diol alicíclico especialmente valioso es de 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano. También son importantes mezclas de dioles.

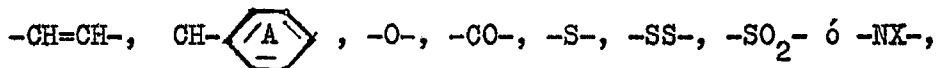
5 Como productos de oxialcoholación de compuestos con 2 grupos hidroxilo fenólicos en la molécula (c), se consideran especialmente sus productos de oxietilación. Tienen por ejemplo la fórmula:

10



15

en la que a y b significan independientemente entre ellos entre 1 y 10, y R significa el enlace directo o un miembro de puente, y los núcleos A y B pueden estar sustituidos adicionalmente. Cuando R significa un miembro de puente, éste es un alcoholo preferiblemente de bajo peso molecular, eventualmente ramificado con 1 a 6 átomos de carbono, y además cicloalcoholo con 5 a 7 átomos de carbono,



20

en que X significa hidrógeno o alcoholo de bajo peso molecular con 1 a 4 átomos de carbono. Los anillos A y B pueden estar sustituidos, por ejemplo, por alcoholo de bajo peso molecular, eventualmente ramificado, con 1 a 4 átomos de carbono, halógeno o nitro. Es especialmente valioso el producto de reacción de un mol de Bisfenol-A con unos pocos moles de óxido de etileno, por ejemplo el diglicol éter

25

345906



de Bisfenol-A.

Entre los compuestos con más de 2 grupos carboxilo o grupos hidroxilo alifáticos en la molécula (d), los más interesantes son los ácidos tricarboxílicos y tetracarboxílicos aromáticos, y sobre todo los ácidos bencenotricarboxílicos y bencenotetracarboxílicos, por lo tanto, por ejemplo, el ácido trimelítico y el ácido piromelítico, y los alcoholes alifáticos con 3 y 4 grupos hidroxilo, por ejemplo glicerina y pentaeritrita. Además, se pueden utilizar también por ejemplo eritrita, arabita, mannita y sorbita, y como compuestos con más de 2 grupos carboxilo e hidroxilo, son importantes por ejemplo el ácido máltico, el ácido cítrico y el ácido tartárico. También son importantes los productos de oxialcoholación de fenoles trivalentes y con mayor valencia, por ejemplo el éter de glicol de floroglucina y pirogalol.

Los nuevos productos contienen los componentes indicados preferiblemente en determinadas proporciones cuantitativas, a saber hasta de 40% en moles, y especialmente hasta de 10% en moles, de uno o más compuestos (c), y hasta de 3% en moles, preferiblemente hasta de 1% en moles de uno o más compuestos (d), siempre referidos a los ácidos dicarboxílicos aromáticos. Un copoliéster especialmente valioso consiste en ácido tereftálico, etilenglicol o 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano, diglicoléter de Bisfenol-A y pentaeritrita en las proporciones de cuantitativas indicadas.

La preparación de los nuevos copoliésteres se realiza de manera de por sí conocida. Evidentemente, se pueden emplear no solamente los ácidos dicarboxílicos aro-



máticos propiamente dichos, sino también sus derivados formadores de poliesteres, por ejemplo sus esteres de alcohol de bajo peso molecular con 1 a 4 átomos de carbono, esteres de arilo o halogenuros de ácido. Se utilizan los catalizadores usuales, por ejemplo metales, mezclas de metales o aleaciones, y además óxidos o sales del ácido bórico, del ácido fosforoso o de ácidos carboxílicos alifáticos de bajo peso molecular con hasta 6 átomos de carbono en la molécula. Son especialmente apropiadas las sales de manganeso, cobalto, zinc, cadmio o plomo de estos ácidos, por ejemplo el tetraborato de manganeso o el acetato de cobalto y el óxido de zinc o el óxido de plomo. Además se añaden, de forma conveniente, estabilizadores, que son, la mayor parte de las veces, compuestos de fosforo inorgánicos u orgánicos, por ejemplo trifenilfosfina, tridodecilsfosfina, difenilantracenofosfina, hipofosfito de magnesio y fosfato disódico.

La mezcla de monómeros es policondensada en dos etapas, en presencia de los catalizadores y eventualmente de los estabilizadores bajo nitrógeno puro, a saber en la primera etapa bajo presión normal o elevada a temperaturas hasta de 270°C y en la segunda etapa bajo presión reducida a aproximadamente 250° a 320°C.

La masa fundida obtenida puede ser transformada directamente en hilos, películas u otros cuerpos configurados, o también en mezcla con otros nuevos copoliesteres, o poliesteres o copoliesteres conocidos y otros polímeros, por ejemplo mezclando entre ellos los diversos poliesteres o polímeros en estado fundido y configurán-

345906



5 dolos subsiguientemente, o hilando dos poliésteres distintos a través de hileras dobles, de forma que resultan los denominados hilos de dos componentes. La transformación puede tener lugar con adición de pigmentos, plastificantes u otros aditivos conocidos. Así, se pueden añadir a la masa fundida, negro de humo, colorantes de pigmentos orgánicos o inorgánicos, aclaradores ópticos o agentes deslustradores, tales como dióxido de titanio o dióxido de silicio. Sin embargo, estos aditivos pueden ser añadidos también ya en la preparación de los poliesteres.

10 A causa de las posibilidades de variación de las concentraciones de los materiales de partida, especialmente de los componentes (c) y (d), es posible preparar copolíesteres cuyas resistencia mecánica, alargamiento, comportamiento del encogimiento, etc. pueden ser reguladas dentro de un margen relativamente amplio. A causa de la resistencia al frotamiento disminuida mediante la limitada reticulación y de la fragilidad regulable de los copolíesteres, es muy buena la resistencia a la formación de bolitas, igual que el comportamiento en la tinción.

20 Por lo tanto, los nuevos copolíesteres son utilizados con especial ventaja para la fabricación o preparación de tipos de fibras resistentes a la formación de bolitas con aptitud mejorada para la tinción que son especialmente valiosas en mezcla con algodón, y también con lana, de tipos de filamentos resistentes a la formación de bolitas, con aptitud mejorada para ser teñidos para el sector de los artículos tejidos en telar o tejidos de punto, que también son bien apropiados como hilos texturizados, y tipos de fibras y filamentos susceptibles de encogerse por

345906



cocción , tal como se emplean por ejemplo para hilos voluminosos y para velos de fibras, así como películas y láminas, especialmente láminas susceptibles de contraerse para fines de embalaje y otros cuerpos configurados de material sintético.

5

Las partes indicadas en los ejemplos siguientes son partes en peso. Las temperaturas están dadas en grados centígrados. La viscosidad intrínseca fue calculada sobre la base de mediciones en soluciones de 1 gramo de copoliéster en 100 ml de una mezcla de fenol y tetracloroetano (1:1).

10

EJEMPLO 1

Una mezcla de 5.000 partes de éster dimetílico del ácido tereftálico, 3996 partes de etilén glicol, 815 partes de diglicoléter de Bisfenol-A, 23,7 partes de glicerina, 1 parte de óxido de zinc, y 0,8 partes de trifenilfosfina, es calentada bajo agitación en una atmósfera de nitrógeno purificadas del oxígeno.

15

En el espacio de 3,5 horas, pasan por destilación, a temperaturas hasta de 240°C, metanol y etilén glicol. Entonces se sigue agitando a 0,8-0,4 mm de Hg y a temperaturas entre 268 y 271°C. Después de 3 horas, se obtiene un copoliéster prácticamente incoloro, que posee una viscosidad intrínseca de 0,63 y funde a 233-234°C.

20

El copoliéster puede ser hilado en una máquina de hilatura por extrusión y los hilos obtenidos pueden ser estirados en la proporción de 1:4,5. De esta manera se obtiene un hilo con una resistencia mecánica de título de 3,9 pondios/denier, un alargamiento de 14,4% y una contracción lineal por hervido de 13,8% después de 30 minutos

25

30

5-9-67

345906



de hervirlo en agua exento de tensiones. Después de tratar en aire caliente a 160°C con longitud constante y hervirla subsiguientemente en agua durante 30 minutos, posee una resistencia mecánica de título de 3,8 p/den, un alargamiento de 16,6% y un módulo inicial de 1,1 p/den con un alargamiento de 2% mientras que el encogimiento lineal residual antes de la cocción es de 3,5%. Sin contenido de glicerina, el encogimiento residual por cocción es esencialmente mayor.

La estabilidad de forma es también claramente mejor que la de un copoliéster que no contiene nada de glicerina, pero por lo demás igual. Las fibras poseen una resistencia al frotamiento disminuida, y por lo tanto son bien resistentes a la formación de bolitas.

Ejemplo 2

Si se parte de una mezcla de 5.000 partes de éster dimetílico del ácido tereftálico, 3996 partes de etilenglicol, 815 partes de diglicol-éter de Bisfenol-A y 7 partes de pentaeritrita, y por lo demás se procede según los datos del ejemplo 1, se obtiene un copoliéster que funde a 234-236°C y posee una viscosidad intrínseca de 0,59. Los hilos hilados y estirados en la proporción de 1:4,5, poseen una resistencia mecánica de título de 3,9 p/den, un alargamiento a la rotura de 7% y un encogimiento lineal por cocción de 18%. Después del tratamiento térmico, la resistencia mecánica de título es de 3,6 p/den, el alargamiento a la rotura es de 13,8%, el módulo inicial es de 1,05 p/den con un alargamiento de 2%, y el encogimiento residual por cocción, antes de hervir, es de 4%.

345906



La estabilidad de forma es esencialmente mejor en comparación con el mismo copoliéster pero que no contiene nada de pentaeritrita. Un hilo a base de un copoliéster que contiene 0,2% en moles de pentaeritrita, pero nada de diglicoléter de Bisfenol-A, puede ser estirado con

5

menos facilidad, y correspondientemente es menos resistente mecánicamente. El diagrama de tracción y alargamiento del hilo no estirado apenas muestra ninguna consolidación.

Correspondientemente, los valores de la resistencia mecánica y del alargamiento del hilo no tratado

10

térmicamente son los valores del "punto de límite elástico".

EJEMPLO 3

Si se parte de una mezcla de 3880 partes de éster dimetílico del ácido tereftálico, 3100 partes de etilén glicol, 316 partes de diglicol éter de Bisfenol-A y 1,36 partes de pentaeritrita, y se procede por lo demás según los datos del Ejemplo 1, pero utilizando 0,39 partes de polvo de zinc en calidad de catalizador, se obtiene un copoliéster que funde a 243-245°C y posee una viscosidad intrínseca de 0,70. Los hilos hilados y estirados en la proporción de 1:4, poseen una resistencia mecánica de título de 6,55 p/den, un alargamiento a la rotura de 7,6% y un encogimiento por cocción de 12,5%. Después de un tratamiento térmico durante 30 minutos en aire a 160°C con

15

20

25

longitud constante, y subsiguientemente en agua hirviente, en estado relajado, durante 30 minutos, los valores de la resistencia mecánica de título son de 5,89 p/den, los del alargamiento a la rotura de 14,6%, y los del módulo inicial de 1,10 p/den con 2% de alargamiento.

5-9-67

30

345906



EJEMPLO 4

5 Si se parte de una mezcla de 3880 partes de éster dimetilico del ácido tereftálico, 3100 partes de etilén glicol, 158 partes de diglicol éter de Bisfenol-A y 2,73 partes de pentaeritrita, y se procede por lo demás como en el ejemplo 3, se obtiene un copoliéster que funde a 253-254°C y posee una viscosidad intrínseca de 0,76. Los hilos hilados y estirados en la proporción de 1:4,5 poseen una resistencia mecánica de título de 5,30 p/den, un alargamiento de 12,2% y un encogimiento lineal 10 relativo por cocción de 11,8%. Después del tratamiento térmico indicado en el Ejemplo 3, los valores de la resistencia mecánica de título son de 5,15 p/den, los del alargamiento a la rotura de 17,4% y los del módulo inicial de 1,12 p/den con 2% de alargamiento. 15

EJEMPLO 5

Si se sustituye en el Ejemplo 3 el etilén glicol por 7000 partes de 1,4-bis(hidroximetil)-ciclohexano, se obtiene un copoliéster con propiedades similarmente 20 buenas.

EJEMPLO 6

También se obtienen copoliésteres similares, cuando en lugar de la pentaeritrita, se emplean en los Ejemplos, 2, 3 y 4, éster trimetílico del ácido trimelítico, o éster tetrametílico del ácido piromelítico. 25

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Austria, el 10 de Octubre de 1966, Nº 9476/66, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención por VEINTE años, en España, son los siguientes:

5

1.- Procedimiento para la preparación de nuevos copoliésteres a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus derivados formadores de poliésteres (a), dioles alifáticos o alicíclicos (b) y otros compuestos formadores de poliésteres caracterizado porque en calidad de los otros compuestos formadores de poliéster, se incorporan por condensación (c) productos de oxialcoholación de compuestos con dos grupos hidroxilo fenólicos en la molécula y (d) compuestos con más de dos grupos carboxilo o grupos hidroxilo alifáticos en la molécula.

10

15

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de compuestos (b) se incorporan por condensación dioles alifáticos de la fórmula general $\text{HO}(\text{CXY})_n\text{OH}$, en que X e Y son, independientemente entre ellos, un átomo de hidrógeno o un alcoholo de bajo peso molecular con 1 a 4 átomos de carbono, y n es de 2 a 10.

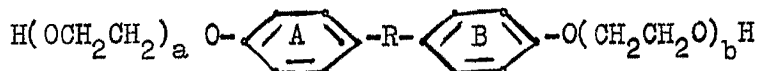
20

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de compuestos (c) se incorporan por condensación compuestos de la fórmula general

25

345906

5-10+67



5 en la que a y b, independientemente entre ellos, significa 1 a 10 y R puede ser un enlace directo o un miembro de puente, y los núcleos A y B pueden estar sustituidos adicionalmente.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de compuestos (d), se incorporan por condensación alcoholes alifáticos trivalentes o de mayor valencia.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de compuestos (d), se incorporan por condensación ácidos tricarbóxicos o tetracarboxílicos aromáticos.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se incorporan por condensación ácido tereftálico, etilén-glicol o 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano, diglicoléter de Bisfenol-A y pentaeritrita.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se incorporan por condensación hasta 40% en moles, preferiblemente hasta 10% en moles, de uno o más compuestos (c) y hasta 3% en moles, preferiblemente hasta 1% en moles, de uno o más compuestos (d), estando referidos los datos cuantitativos a las cantidades empleadas de ácidos dicarbóxicos aromáticos o de sus de-



rivados formadores de poliéster.

8.-Procedimiento para la preparación de nuevos copoliésteres.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

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

9 OCT. 1967

Madrid

P.A.

Alberto de Euzkadi
Por Poderes

345906

6-10-67

IAG/