



29 ABR 1979

SEDA DE BARCELONA
 REGISTRACION DE
 MARCA 6.08 DOL
G F

379189

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un^a

PATENTE DE INTRODUCCION

SOLICITANTE: LA SEDA DE BARCELONA, S.A.

RESIDENCIA: BARCELONA - Pº de Gracia, 111

ENUNCIADO: PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE PO-

29
 1979
 ENTRADA

LISTERES AROMATICOS LINEALES.

Prioridad: Patente n.º del

379189

29 ABR 1974



1 La presente invención tiene por objeto un pro-
cedimiento de preparación de poliésteres aromáticos lineá-
les que poseen propiedades mejoradas y son susceptibles de
ser hilados, distinguiéndose por su buena aptitud a la tin-
5 ción.

Los poliésteres lineales obtenidos a partir de
ácidos dicarboxílicos aromáticos y compuestos hidroxílicos
bifuncionales no ramificados se utilizan en gran escala para
la fabricación de hilos, de fibras o de películas. El repre-
sentante más importante de estos poliésteres es el polímero
10 de tereftalato de etilenglicol. Pero dado que las propieda-
des de los artículos fabricados a partir del polímero de te-
reftalato de etilenglicol no todas son igualmente satisfac-
torias y a menudo se buscan propiedades especiales para cier-
tos fines, ya se han hecho numerosas tentativas con vistas
15 a sustituir el polímero de tereftalato de etilenglicol por
otros poliésteres lineales aromáticos. Al lado de varios
ácidos dicarboxílicos aromáticos ya se han propuesto diver-
sos compuestos hidroxílicos bifuncionales no ramificados,
20 por ejemplo los homólogos del etilenglicol tales como el
trimetilenglicol o el 1,4-butanodiol, el 1,4-dimetilol-ciclo-
hexano, los difenoles tales como la hidroquinona o los gli-
coles portadores de hetero-átomos incorporados en la cadena,
por ejemplo el éter β - β' -dihidroxidietílico. La elección
25 de compuestos de este género, siempre ha estado condiciona-
da por la idea de que solo podían utilizarse los glicoles
no ramificados o los fenoles, ya que se creía que los susti-
tuyentes formadores de productos ramificados alterarían las
propiedades, generalmente interesantes, de los artículos fa-
30 bricados a partir de estos poliésteres.

379189



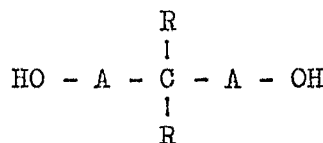
1

Por consiguiente resulta sorprendente que en las condiciones definidas, puedan obtenerse igualmente fibras útiles, con efectos interesantes y parcialmente nuevos a partir de poliésteres aromáticos, con compuestos hidroxílicos ramificados y bifuncionales.

5

10

Sorprendentemente se ha encontrado ahora que pueden producirse poliésteres de este género a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos si se utilizan, juntamente con compuestos hidroxílicos no ramificados y bifuncionales, proporciones definidas de compuestos hidroxílicos bifuncionales, que respondan a la fórmula general:



15

en la que R representa un grupo metilo, metoxi, etilo o fenilo o un núcleo heterocíclico y A representa un grupo metileno o fenileno u otro grupo no ramificado bivalente de un máximo de 5 eslabones que puede contener, además de los átomos de carbono, hetero-átomos tales como el oxígeno y el azufre.

20

Mencionaremos a título de ejemplo el 2,2-dimetil-1,3-propano-diol, el 2,2-dietil-1,3-propano-diol, el 2,2-difenil-1,3-propano-diol, el 2,2-dimetoxi-1,3-propano-diol, el 2,2 bis-(N-morfolino)-1,3-propano-diol, el 3,3-dimetil-1,5-dihidroxipentano, el 2,2-dimetil-1,3-bis-(β-hidroxi-etoxi)-propano, el bis-(hidroximetil-sulfonil)-dimetilmetano, y el bis-(4,4'-hidroxifenil)dimetilmetano.

25

30

Ciertamente es conocida la utilización de compuestos de este género para la fabricación de plastificantes y de materiales base para barnices, así como para la preparación de resinas alquídicas, de poliuretanos o de policarbonatos. Sin embargo, no podía llegarse a la conclusión de que

379189

- 4 -

29 ADR 1978



1 dichos compuestos serían apropiados, simultáneamente con los compuestos hidroxílicos no ramificados y bifuncionales, para producir poliésteres hilables de ácidos dicarboxílicos aromáticos poseedores de propiedades interesantes.

5 Para la síntesis de compuestos hidroxílicos ramificados y bifuncionales se pueden seguir varios caminos que, en parte, son interesantes desde el punto de vista industrial. Se puede preparar fácilmente el 2,2-dimetil-1,3-propano-diol por condensación de aldehído isobutírico con
10 formaldehído en solución acuosa alcalina con reducción simultánea del grupo aldehído. Se puede obtener el aldehído isobutírico, con buenos rendimientos, por oxosíntesis a partir de propileno y gas de agua. Se preparan otros derivados del propanodiol, llevando los sustituyentes en posiciones 2,2,
15 a partir de ésteres del ácido mesoxálico por condensación, por ejemplo, con benceno en presencia de cloruro de aluminio, o con morfolina y reducción subsiguiente de los grupos ésteres por el hidruro de litio y aluminio, mientras que los compuestos hidroxílicos bifuncionales con etero-átomos en la
20 cadena, por ejemplo átomos de oxígeno, pueden prepararse por reacción de los glicoles correspondientes con el óxido de etileno.

25 Los compuestos hidroxílicos no ramificados a utilizar según la presente invención juntamente con los compuestos mencionados más arriba son los ya conocidos de esta clase de compuestos, que se utilizan para la síntesis de poliésteres lineales, por ejemplo el etilenglicol, el 1,3-propanodiol, el 1,4-butanodiol, el éter β,β' -dihidroxidietílico, el 1,4-dimetilol-ciclo-hexano, el para-xililen-glicol o la hidroquinona. Como ácidos dicarboxílicos aromáticos se pueden
30

379189-5-



29 ABR 1970

1 considerar por ejemplo, los ácidos tereftálicos, isoftálico,
co, 4,4'-difenil-dicarboxílico, 4,4'-difenilmetano-dicarbo-
xílico, 4,4'-estilbeno-dicarboxílico. Ordinariamente se uti-
lizan en lugar de los ácidos, sus derivados funcionales co-
5 mo los ésteres, particularmente el éster dimetílico, así
como los halogenuros de ácido. Igualmente es posible utili-
zar simultáneamente varios ácidos dicarboxílicos aromáti-
cos o sus derivados para preparar los poliésteres.

10 Se efectua la policondensación de manera en si
conocida haciendo reaccionar a temperaturas elevadas los
ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus derivados funciona-
les con los compuestos hidroxílicos bifuncionales. Enton-
ces se recomienda preparar primero un producto de precon-
densación del compuesto hidroxílico ramificado y bifuncio-
15 nal que responda a la fórmula mencionada, con un ácido di-
carboxílico aromático o uno de sus derivados funcionales,
por ejemplo por transesterificación del éster dimetílico
correspondiente con este compuesto hidroxílico. Luego se
añade una proporción definida del producto de reacción ob-
20 tenido a una mezcla del diéster del mismo ácido dicarboxí-
lico aromático y/o de los diésteres de otro u otros ácidos
dicarboxílicos aromáticos, y de un compuesto hidroxílico
no ramificado y bifuncional presente en exceso que posea,
preferiblemente, un punto de ebullición inferior al del com-
25 puesto hidroxilado ramificado bifuncional. Luego se transe-
sterifica y policondensa de la manera clásica. En la mayor
parte de los casos se efectua la transesterificación a una
temperatura comprendida entre 160^o y 190^oC con separación
del alcohol inferior, como el metanol, por destilación y
30 en ausencia de aire. Se recomienda añadir pequeñas canti-

313100 - 6 -

379189

29



1
5
10
15
20
25
30

dades de sustancias de acción catalítica, tales como los acetatos de zinc, de manganeso, de calcio o de cadmio. Para la policondensación se calienta seguidamente la masa agitando, a temperaturas superiores preferiblemente comprendidas entre 250° y 290°C, con reducción de la presión y separación por destilación de las partes en exceso del compuesto hidroxílico no ramificado. En esta fase de la reacción las macromoléculas del copoliéster se forman con un aumento lento de la viscosidad de fusión. Los catalizadores apropiados son los óxidos de metales pesados, por ejemplo de antimonio, de plomo o de bismuto.

Las propiedades de los poliésteres lineales así preparados se determinan, entre otras, por la naturaleza química y las propiedades de los monómeros utilizados. La estructura simétrica de los poliésteres según la invención con los compuestos hidroxílicos sustituidos y ramificados influye favorablemente sobre la estructura macromolecular de suerte que se conservan las propiedades importantes del polímero de tereftalato de etilenglicol, tales como elevado punto de fusión y buena aptitud para ser hilado y estirado, mientras que ciertas propiedades defectuosas de los productos fabricados con polímero de tereftalato de etilenglicol, como el tacto y la aptitud a la tinción, se mejoran. Además, los poliésteres según la invención permiten la creación de nuevos efectos, se pueden preparar por ejemplo hilos o fibras de poliésteres con un elevado poder de encogimiento y una ondulación espontánea apropiados para la fabricación de crespones y de artículos suaves al tacto.

Las cantidades de compuestos hidroxílicos sustituidos y ramificados a incorporar varían según su composi-

379189

- 7 -



29

1 ción, la naturaleza química de los otros monómeros y el
efecto buscado. Generalmente, son suficientes cantidades
relativamente pequeñas correspondiendo a un contenido de 1
a 20% y, preferiblemente, de 1 a 12% con respecto al po-
5 liéster hilable.

Los poliésteres obtenidos según el procedimien-
to de la invención son masas incoloras y límpidas que po-
seen un alto grado de polimerización media y una aptitud
muy buena para ser hilados. Por regla general, los puntos
10 de fusión está comprendidos entre 200° y 250°C. Los hilos
obtenidos con estos polímeros pueden estirarse fácilmente
hasta varias veces su longitud primitiva, preferiblemente
entre 60° y 80°C, adquiriendo entonces una gran resisten-
cia a la rotura y un alargamiento a la rotura medio. Su ca-
15 pacidad para ser teñidos por los colorantes de dispersión
es superior a la de los hilos de poliésteres conocidos, de
manera que puede renunciarse a la utilización de agentes
de hinchamiento y a la aplicación de sobrepresión a tempe-
raturas elevadas en los procesos de tinción. Cuando se añ-
20 de una fuerte proporción de compuestos hidroxílicos susti-
tuidos y ramificados en la preparación de poliésteres linea-
les se pueden obtener igualmente artículos conformados que
poseen un alto poder de encogimiento. Las fibras de esta
clase se rizan espontáneamente, por ejemplo en el momento
25 de un post-tratamiento térmico y entonces las fibras poseen
un tacto particularmente blando y lleno. Variando la tempe-
ratura o utilizando, a elección, agua caliente, vapor o ca-
lor seco, puede modificarse el valor de encogimiento dentro
de amplios límites y adaptarlo a las necesidades de cada
30 caso.

379189

- 8 -



29 ABR 1970

1 Los ejemplos siguientes ilustran la presente
invención sin que la limiten:

5 EJEMPLO 1.- Se mezclaron 126 g. de tereftalato
de dimetilo con 22,5 g de 2,2-dimetil -1,3-propano-diol,
se añadieron 0,22 g. de acetato de zinc y 0,12 g. de fosfi-
to de trifenilo y se calentó la mezcla a 180°C durante 4
horas en refrigerador descendente, haciendo pasar una co-
rriente lenta de nitrógeno y expulsando el metanol por des-
tilación . De cuando en cuando se devolvían a la masa de
10 reacción las pequeñas cantidades de glicol que se sublima-
ban al principio. Luego se enfrió a la temperatura ambien-
te, se añadieron 324 g. de tereftalato de dimetilo y 0,40
g. de acetato de zinc así como 392 g. de etilenglicol y
0,45 de trióxido de antimonio y se calentó, tal como se ha
15 descrito más arriba, durante 6 horas a 180°C. Seguidamente
se redujo la presión en el aparato a 10 mm. de mercurio y,
mientras se agitaba, se aumentó la temperatura a 260°C du-
rante 3 horas. Solo se separó el etilenglicol en exceso por
destilación y el destilado estaba exento de dimetil-propano-
20 diol. Seguidamente se quitó el refrigerante, se redujo la
presión a 1 mm. de mercurio y se calentó durante 90 minutos
a 285°C. El producto de reacción era una masa tenaz, trans-
parente e incolora que se descargó bajo atmósfera de nitró-
geno y se enfrió bruscamente en agua fría. Su grado de poli-
25 merización media correspondia a un valor K de 53, y su pun-
to de fusión era de 240°C.

30 Se hiló el poliéster a 268°C a partir de la ma-
sa fundida y se estiraron los hilos a 80°C en una proporción
de 1:4,5. Con un alargamiento a la rotura de 24%, los hilos
tenían una tenacidad de 4,2 g/den y su afinidad a la tintu-

379189



1 ra por los colorantes de dispersión era dos veces superior
a la de los hilos de un polímero de tereftalato de etilenglicol puro. Los hilos se encogían a 180°C en el aire (1 minuto) un 24% con formación de una ondulación de arcos planos. El tacto era blando y lleno. Después del calentamiento su aptitud a la tinción era dos veces y media superior a la de una fibra, tratada de la misma forma, de polímero de tereftalato de etilenglicol puro.

5
10 EJEMPLO 2.- En la forma descrita en el ejemplo 1, se transesterificaron 40 g. de 2,2-dimetil-1,3-propanodiol con 232 g. de tereftalato de dimetilo, añadiendo 0,35 g. de acetato de zinc. Después del enfriamiento se añadieron 168 g de tereftalato de dimetilo, 360 g de etilenglicol, 0,26 g. de acetato de zinc y 0,26 de trióxido de antimonio, se transesterificó todavía una vez más y se policondensó tal como se ha descrito en el ejemplo 1. El producto de reacción tenía un aspecto análogo al del producto obtenido en el ejemplo 1. Tenía un valor K de 53 y un punto de fusión de 218°C.

15
20 Se hiló el poliéster a 256°C y se estiraron los hilos obtenidos, a 70°C en una proporción de 1:4,0. Su tenacidad era de 3,9 g/denier con un alargamiento a la rotura de 20%. Cuando se tiñeron estos hilos a la temperatura de ebullición durante 1,5 horas con colorantes de dispersión (2% con respecto a los hilos) aquellos absorbieron poco más o menos 4 veces más de colorante que los hilos hilados de manera análoga a partir de polímero de tereftalato de etilenglicol puro. Si después del teñido y el secado (60°C-70°C), se calientan los hilos durante 1 minuto a 180°C, se encogen nuevamente un 65% del total. Después de esto la

25
30

379189

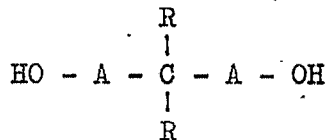


1 materia tenia un tacto muy cálido y lleno y una ondulación pronunciada.

En resumen, la Patente de Introducción que se solicita, deberá recaer sobre las siguientes:

5 - REIVINDICACIONES -

1. Procedimiento de preparación de poliésteres aromáticos lineales caracterizado por policondensar ácidos dicarboxílicos aromáticos, o sus derivados formadores de poliésteres, con dos compuestos hidroxílicos bifuncionales, de los cuales uno es no ramificado y el otro responde a la fórmula:



15 en la que R representa un grupo metilo, metoxifenilo o un núcleo heterocíclico y A representa un grupo metileno o fenileno u otro grupo no ramificado y bivalente de 5 eslabones como máximo que puede contener, además de los átomos de carbono, heteroátomos tales como el oxígeno y el azufre.

20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por transesterificar un compuesto hidroxílico bifuncional, que responde a la fórmula indicada en la reivindicación 1, con el diéster de un ácido dicarboxílico aromático y añadir una proporción definida del producto de reacción obtenido a una mezcla del diéster del mismo ácido dicarboxílico aromático y/o de los diésteres de uno o varios otros ácidos dicarboxílicos aromáticos, y un compuesto hidroxílico no ramificado y bifuncional que está presente en exceso y posee un punto de ebullición inferior al del compuesto hidroxílico ramificado, transesterificando la mezcla obteni-

25

30



379189

1 da y policondensando.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por utilizar tereftalato de dimetilo como derivado de un ácido dicarboxílico, el etilenglicol como compuesto hidroxílico no ramificado y el 2,2-dimetil-1,3-propano-diol como compuesto hidroxílico ramificado.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por incorporar el compuesto hidroxílico ramificado en una cantidad tal que el poliéster obtenido contenga de 1 a 12% de aquél.

5. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Introducción que se solicita:
PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE POLIESTERES AROMATICOS LINEALES.

15 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de once páginas mecanografiadas.

Madrid, 29 de Abril de 1.970

BERNARDO UNGRIA
P.P.

379189

25

30