



ESPAÑA

19 ES 21
22 451046
FECHA DE PRESENTACION
27 300 1976

PATENTE DE INVENCION

(10) PRIORIDADES	(22) FECHA	(23) PAIS
(21) NUMERO PV 75/26737	27-9-1.975	FRANCIA
PV 76/17484	8-6-1.976	FRANCIA

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COPOLIESTERES EN SECUENCIA,
HILABLES Y MOLDEABLES.

(71) SOLICITANTE (S)

RHONE-POULENC-TEXTILE

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

5, Avenue l'ercier, 75008 PARIS, Francia.

(72) INVENTOR (ES)

BERNARD FAYOLLE.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. JAIME GOMEZ-ACEBO y MODET.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de copoliésteres arilatos en secuencia que comprenden motivos de recurrencia rígidos y motivos de recurrencia flexibles, hilables y moldeables, así como al procedimiento de obtención de los hilos que se producen de los mismos.

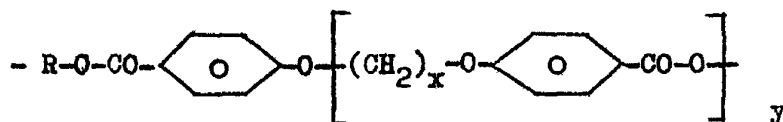
Se conoce ya la forma -según la patente americana 2 728 747- de preparar resinas poliéster lineales por caldeo de ácido para acetoxi benzoico en presencia de fosfito de trifenilo. Pero los polímeros así obtenidos poseen una masa molecular muy débil para permitir su puesta en forma tanto por hilado como por moldeado.

Se conoce igualmente la forma -según la patente francesa 1 568 152- de preparar poliésteres hilables y moldeables procedentes de ácido paraacetoxi benzoico, que poseen elevados pesos moleculares. Pero tales polímeros, muy cristalinos, solo pueden conformarse a temperaturas elevadas, por ejemplo del orden de 440°C y presiones del orden de 280 kg/cm² para el moldeo. Tales condiciones son evidentemente difíciles de realizar técnicamente, y de hecho poco rentables.

Los poliésteres procedentes de p'odi-carboxi difenoxialcanos y de dioles de condensación en carbono 2 a 10 descritos en la patente francesa 921 683 conducen a la obtención de artículos conformados que poseen módulos de elasticidad y de flexión insuficientes para ciertas aplicaciones.

Se han encontrado ahora copoliésteres en secuencia hilables y moldeables que comprenden:

- 10 a 90% de motivos de recurrencia flexibles, de fórmula:



en la cual R es un radical alifático, alicíclico o arilalifático, x es un número entero de 2 a 6 e y : 0 o 1,

5. - 90 a 10% de motivos de recurrencia rígidos, de fórmula:

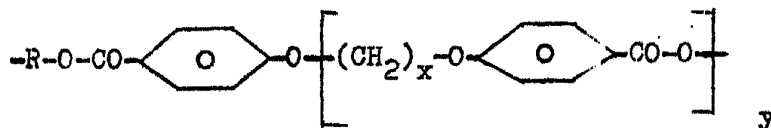


que poseen una viscosidad inherente de al menos 0,25 medida sobre una solución al 0,5% en una mezcla 60-40 de fenol-tetraclo-roetano, a 25°C.

10. Con preferencia, los copoliésteres en secuencia según la invención comprenden 40 a 80% de motivos de recurrencia flexibles y 60 a 20% de motivos de recurrencia rígidos y los polímeros que se prefiere utilizar son aquellos cuyo R es un radical alifático que comprende dos átomos de carbono y cuando y : 1, x es con preferencia un número par.
- 15.

La presente invención se refiere igualmente a un procedimiento para la obtención de dichos copoliésteres en secuencia, caracterizado por el hecho de que:

- a) se prepara en primer lugar un poliéster-éster que tenga un motivo de recurrencia de fórmula:
- 20.



en la cual R es un radical alifático, alicíclico o arilalifático, x un número entero de 2 a 6 e y vale 0 o 1, por reacción de un compuesto de fórmula (1) HO-CO-C₆H₄-OR₁, en la cual R₁ es

un grupo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, o un grupo $-(\text{CH}_2)_x-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{OH}$, siendo x un número entero de 2 a 6 o sus ésteres alquilados y eventualmente un diol alifático, alicíclico o arilalifático, teniendo dicho poliéster-éster una viscosidad inherente de al menos

5. 0,2, y;

b) que se hace reaccionar el poliéster-éster así obtenido en fase fundida con ácido p-acetoxi benzoico en proporciones molares de 10-90% de poliéster-éster a 90-10% de ácido p-acetoxi benzoico a fin de aumentar la viscosidad inherente del copoliéster así preparado al menos a 0,25 medido sobre una solución a 0,5 % en peso en una mezcla 60-40 fenol-tetracloroetano a 25°C .

10.

La presente invención se refiere igualmente a hilos brutos de hilado procedentes de los copoliésteres así obtenidos, que poseen un módulo de elasticidad superior o igual a 1 000 g/tex., con preferencia superior o igual a 1 500 g/tex.

15.

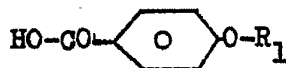
Se refiere igualmente a un procedimiento de obtención de tales hilos por hilado en estado fundido de dichos copoliésteres, a una temperatura tal que el polímero es ópticamente anisotropo en reposo y en estado relajado, y después arrolado de los hilos de forma conocida.

20.

La primera fase del procedimiento de obtención del poliéster según la presente invención consiste en preparar el poliéster-éster de partida a partir de un compuesto de fórmula (1):

25.

(1) $\text{HO}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{R}_1$ en la cual R_1 es un radical



- $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ o un radical $-(\text{CH}_2)_x-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{OH}$ con $x =$ un número entero de 2 a 6 o sus ésteres alquilados cuyo grupo alquilo comprende 1 a 4 átomos de carbono y eventualmente un diol alifático, alicíclico o arilalifático según cualquier procedimiento; por ejemplo, por esterificación directa de los compuestos de fórmula (1) solamente cuando se trata de ácidos - alcoholes o por reacción sobre un diol alifático, alicíclico o arilalifático en el caso de diácidos; o por intercambio y policondensación de un éster alquilado de un diácido sobre un diol alifático, alicíclico o arilalifático.
- 5.
- 10.

Como compuesto de fórmula -

- $\text{HO}-\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OR}_1$, puede utilizarse el ácido p-(B-hidroxi etoxi) benzoico, el pp'dicarboxi difenoxi-1,2 etano, el pp'dicarboxi difenoxi-1,4 butano, el pp' dicarboxi difenoxi-1,6 hexano, etc; sus ésteres que convienen son los ésteres metílico, etílico, etc.
- 15.

- Entre los dioles utilizables para la obtención de los copoliéster-ésteres de partida, pueden citarse el etileno glicol, el dietileno glicol, el propileno glicol-1,2, el butano diol-1,4, el pentano diol-1,5, el hexano diol-1,6, el ciclohexano dimetanol-1,4 o incluso polioxialquileno glicoles tales como el polioxietileno glicol o el politetrahidrofureno por ejemplo.
- 20.

- La preparación de dichos poliéster-ésteres se efectúa eventualmente en presencia de catalizadores conocidos que dependen del tipo preciso de reacción y de los reactivos de partida utilizados.
- 25.

- En ciertos casos, puede ser deseable agregar cargas conocidas, tales como antioxidantes, estabilizantes, agentes de matificación, colorantes, cargas inertes tales
- 30.

como sílice, carbonato de calcio, fibras de vidrio, etc.

5. Los copoliésteres en secuencia según la presente invención se preparan a partir de poliéster-éster obtenido como se describe anteriormente, con una viscosidad inherente de al menos 0,2, y de ácido para-acetoxi benzoico, en fase fundida, eventualmente en presencia de catalizadores de acidólisis, por ejemplo ácido paratolueno sulfónico, óxido de dibutilestano, carbonato de cobalto, magnesio, etc.

10. Los copolímeros así obtenidos poseen secuencias flexibles que provienen del poliéster-éster de partida y secuencias rígidas que provienen del ácido para-acetoxi benzoico.

15. Los copolímeros en secuencia según la presente invención tienen la particularidad de presentar una zona de fusión que puede ser más o menos amplia, en particular según la naturaleza precisa del copolímero utilizado y las proporciones relativas de los compuestos de partida: poliéster-éster y ácido para-acetoxi benzoico. En el curso de esta zona de fusión, dichos copoliésteres presentan una anisotropía óptica, en reposo y en estado relajado.

20.

25. Esta zona de fusión, en el curso de la cual el copoliéster presenta una anisotropía óptica en reposo y en estado relajado, es puesta en evidencia por observación al microscopio en luz polarizada de una raspadura de polímero en un aceite de silicona en platina caliente.

30. Los hilos según la presente invención se obtienen por hilado en estado fundido según cualquier procedimiento conocido, a una temperatura situada en el interior de la zona de fusión en tanto que el polímero es ópticamente anisotrópico. Tras el hilado propiamente dicho, dichos hilos

son simplemente arrollados de manera habitual sin precisar estirado posterior, lo cual representa un interés práctico y económico en extremo importante.

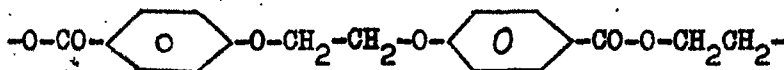
5. Los hilos así obtenidos poseen un módulo de elasticidad superior o igual a 1 000 g/tex, generalmente superior o igual a 1 500 g/tex.

10. Son directamente utilizables por ejemplo como hilos de refuerzo en la industria del caucho, como neumáticos, bandas transportadoras, correas de transmisión, tubos, etc.

Los ejemplos que siguen, en los cuales las partes se entienden en peso, se facilitan a título indicativo, sin limitar la invención.

EJEMPLO 1.

15. A - Preparación del poliéster-éster que posee por motivo de recurrencia



20. Se introducen en un reactor: 578 partes de difenoxi-1,2 etano pp'dicarboxilato de metilo, 272 partes de etileno glicol, 6,295 partes de acetato de manganeso, 0,235 partes de óxido de antimonio.

25. Se caldea el reactor al baño de aceite; el intercambio comienza hacia los 205°C; el metanol destila, se hace ascender la temperatura a 255°C, el exceso de etileno glicol destila. Se disminuye la presión hasta 0,5 torr en 1 hora y se policondensa en 1 h 35 min. a 270°C aproximadamente. El polímero obtenido es colado bajo una ligera presión de nitrógeno

en un baño de agua fría y después secado a 60°C bajo vacío y reducido a polvo. Posee las características siguientes:

viscosidad inherente : 0,622
viscosidad en estado fundido a 290°C: 3 660 poises
punto de fusión : 246°C

5.

B - Preparación del copoliéster en secuencia

Se introduce en un reactor, provisto de un agitador y de una columna para destilar, las cargas siguientes:

10.

- 168 partes de poli (difenoxi-1,2 etano pp'dicarboxilato de etileno) tal como se prepara en A, de viscosidad inherente 0,622 (40% en moles), 135 partes de ácido para-acetoxi benzoico (60% en moles) tras haber hecho el vacío y purgado el aparato 3 veces con nitrógeno.

15.

Los reactivos son caldeados en un baño de aceite, para obtener una temperatura de masa de 270°C aproximadamente. Cuando la temperatura alcanza los 244°C, destila el ácido acético. Se hace bajar la presión a 0,3-0,5 torr en 45 minutos y después se policondensa durante 4 horas a 280-294°C.

20.

El polímero así obtenido colado en agua fría, secado durante 4 horas a 110°C y reducido a polvo, posee un aspecto ligeramente fibriloso.

25.

Posee una viscosidad inherente de 0,55 en una mezcla fenol-tetracloro-etano 60/40 a 25°C y su zona de fusión se sitúa entre 240°C y 310°C aproximadamente.

El copoliéster es hilado en un aparato de microhilado en las condiciones siguientes:

- temperatura de fusión : 250°C
- velocidad de arrollado : 40 m/min.
- grado de estirado en hilera:

30.

	<u>velocidad de arrollado</u>	44
	velocidad media de paso por la hilera	
	- número de orificios de la hilera	13
	- diámetro de los orificios	0,40 mm
	- largo de los orificios	1,6 mm

5. Los filamentos brutos de hilado poseen las características siguientes, medidas sobre cada hebra:

- factor equivalente	26,8 dtex.
- tenacidad	18,2 g/tex.
- alargamiento	1,78 %
- módulo	1 836 g/tex

10'

EJEMPLO 2

Se introduce en un reactor y en las mismas condiciones que en el ejemplo L B, las cargas siguientes: 123 partes de poli (difenoxi-1,2 etano pp'dicarboxilato de etileno) de viscosidad inherente 0,654 (25% en moles) y 202,5 partes de ácido p-acetoxi benzoico (75% en moles); la reacción de acidólisis comienza hacia los 235°C. La duración de la puesta en vacío es de 35 minutos.

15.

Se policondensa 4 horas a 282°C bajo 0,3 torr. Se obtiene un polímero fundido blanco opaco, que forma por colada fibrilas.

20.

Zona de fusión 255 a 300°C aproximadamente.

Este copoliéster es hilado en las condiciones siguientes:

25.

- temperatura de fusión	270°C
- velocidad de arrollado	100 m/min
- grado de estirado en hilera	87
- número de orificios de hilera	7

- diámetro de los orificios 0,40 mm
- largo de los orificios 1,6 mm
- velocidad de paso 1,15 m/min

5. Los filamentos obtenidos, brutos de hilado, poseen las características siguientes, medidas sobre cada hobra:

- factor equivalente 14,8 dtex.
- tenacidad 12 g/tex
- alargamiento 1,01 %
- 10. - módulo de elasticidad 1 380 g/tex

EJEMPLO 3

A - Preparación del poliéster-éster

15. En un reactor provisto de aparatos de caldeo y regulación, se introduce: 537 partes (1,5 mol) de difenoxi-1,4 butano pp'dicarboxilato de metilo 233 partes de etileno glicol (3,75 moles), 0,265 parte de acetato de manganeso, 0,220 parte de trióxido de antimonio.

20. El intercambio comienza a 183°C, el metanol destila. Se hace subir entonces la temperatura a 250°C se establece un vacío profundo (0,5 torr) en 1 hora y se efectúa la policondensación a 265°C durante 1 h 15 minutos. El polímero colado en un baño de agua fría es secado bajo vacío a 60°C y reducido a polvo. Posee una viscosidad inherente de 0,567 y un η_{sp} de 213°C.

B - Preparación del copoliéster en secuencia

25. En un reactor provisto de los dispositivos de caldeo y regulación, se introduce: 160,2 partes de poli (difenoxi-1,4 butano pp'dicarboxilato de etileno) 189 partes de ácido p-acetoxi benzoico.

30. Se calienta, la acidólisis comienza

5. hacia los 244°C; el metanol destila en 3 h 40 min. Se reduce la presión a 0,5 torr en 25 minutos y se policondensa a 270°C en 7 h 10 min. Tras colado y secado, se obtiene un polímero beige, opaco, que contiene 70% de motivos procedentes de ácido p-acetoxi benzoico, de viscosidad inherente 0,49 que posee una zona de fusión de 160°C a 300°C aproximadamente.

Este copoliéster es hilado en estado fundido en las condiciones siguientes:

- | | | |
|-----|-------------------------------|-----------|
| 10. | - temperatura de fusión | 250°C |
| | - velocidad de arrollado | 115 m/min |
| | - grado de estirado en hilera | 120 |

Las características mecánicas de los filamentos brutos de hilado así obtenidos, medidas sobre cada hebra, son las siguientes:

- | | | |
|-----|-------------------------|-------------|
| 15. | - factor equivalente | 10,5 dtex. |
| | - tenacidad | 9,08 g/tex |
| | - alargamiento | 0,85% |
| | - módulo de elasticidad | 1 221 g/tex |

EJEMPLO 4

20. A- preparación del poliéster-éster

25. En un reactor provisto de aparatos de caldeo y regulación, se introduce: 537 partes (1,5 mol) de difenoxi-1,4 butano pp'dicarboxilato de metilo 170 partes (1,875 mol) de butano-diol-1,4. C,170 parte de ortotitanato de trietanolamina.

30. El intercambio de los alcoholes comienza a 188°C. Se eleva la temperatura hasta los 250°C en 1 h 45 minutos. Se establece un vacío profundo (0,5 torr) en 30 minutos, en tanto que se eleva la temperatura de la masa hasta los 250°C.

El polímero así obtenido es colado en agua, secado al vacío y reducido a polvo. Posee una viscosidad inherente de 0,738 y un punto de fusión de 181°C.

B- Preparación del copolímero en secuencia

5. En un reactor idéntico al utilizado en A, se introduce simultáneamente: 153,6 partes de poliéster-éster obtenido en A (0,4 mol), 108 partes de ácido p-acetoxi benzoico (0,6 mol).

10. Cuando la temperatura de la masa alcanza 215°C, el ácido acético comienza a destilar. En 1 h 10 min. la temperatura es de 250°C; se establece entonces un vacío de 0,5 torr y se mantiene una temperatura de 255°C durante 45 minutos. Se obtiene un polímero beige claro, de viscosidad inherente 0,47 de zona de fusión 170°C a 296°C.

15. EJEMPLO 5

A- Preparación del poliéster-éster que tiene por motivo de recurrencia:



20. Se introduce un reactor: 196 partes de para(hidroxi-2etoxi) benzoato de metilo, 62 partes de etileno glicol, 0,100 parte de acetato de manganeso, 0,81 parte de óxido de antimonio.

25. Se procede al intercambio a una temperatura de 195°C y después se policondensa 4 horas a 250-265°C bajo una presión de 0,5 torr y a continuación 6 horas a 275°C. Se obtiene un polímero de viscosidad inherente medida sobre una solución de 60/40 de fenol/tetracloroetano a 25°C: 0,60.

Punto de fusión : 200°C.

B- Preparación del copoliéster en secuencia

En un reactor se introducen: 39,4 partes de poli(p-oxibenzoato de etileno), 28,8 partes de ácido p-acetoxi benzoico.

5. Cuando la temperatura de la masa alcanza los 170°C, el ácido acético comienza a destilar. En 35 minutos, la masa se eleva a 250°C, en tanto que se hace espesa y opaca. Se prosigue la elevación de temperatura haciendo descender la presión a 0,5 torr en 20 minutos. Se policondensa 4 h a 279°C y se obtiene una pasta espesa de color beige claro, que tiene una viscosidad inherente de 0,25.

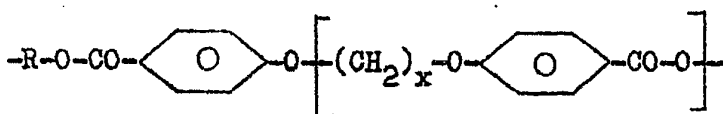
Zona de fusión: a partir de 130°C hasta más de 300°C.

15. 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 cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1a.- Procedimiento para la obtención de copoliésteres en secuencia, hilables y moldeables, caracterizado porque: a) se prepara, en primer lugar, un poliéster-éster que posee un motivo de recurrencia de fórmula:

5.



y

en la cual R es un radical alifático, alicíclico o arilalifático, x un número entero de 2 a 6, y vale 0 o 1 por reacción de un compuesto de fórmula (1) HO-OC-C₆H₄-OR₁, en la cual

10.

R₁ es un grupo -CH₂CH₂-OH o un grupo -(CH₂)_x-O-C₆H₄-COOH, teniendo x el valor dado anteriormente, o sus ésteres alquilados y eventualmente un diol alifático, alicíclico o arilalifático, teniendo dicho poliéster-éster una viscosidad inherente de al menos 0,2.

15.

b) se hace reaccionar el poliéster-éster así obtenido, en fase fundida, con ácido para-acetoxi benzoico, en proporciones molares de 10-90% de poliéster-éster a 90-10% de ácido para-acetoxi benzoico para aumentar la viscosidad inherente del copolímero así preparado al menos a 0,25 medida sobre una solución al 0,5 % en peso en una mezcla 60/40 fenol-tetracloroetano a 25°C.

20.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para la obtención de hilos brutos de hilado en estado fundido que poseen un módulo de elasticidad superior o igual a 1.000 g/tex, con preferencia superior o igual a 1.500 g/tex, los copolímeros obtenidos se hilan en estado fundido a una temperatura tal que el polímero se encuentra entonces ópticamente anisotrope, en reposo o en estado relajado, y después los hilos

25

son arrollados de manera conocida.

3.- Procedimiento para la obtención de copoliésteres en secuencia, hilables y moldeables, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 ABR. 1976

RHONE-POULENC-TEXTILE

LAZARUS ROUSS Y SODER,
S.A. Firmador: L. Costa Fernández

