

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



10 ES	11 NUMERO 21 452.525	10 A1
23	FECHA DE PRESENTACION 19.10.75	

PATENTE DE INVENCION

452.525

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 28435 A/75	20.10.75	Italia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL D01F6/62	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA OBTENER UNA COMPOSICION DE COPOLIESTER ADAPTADA PARA LA PRODUCCION DE CUERPOS CONFORMADOS, EN PARTICULAR LAS FIBRAS"

71 SOLICITANTE (S) SNIA VISCOSA Società Nazionale Industria Applicazioni Viscosa S.p.A (Case: 015/E)
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 18, Via Montebello, Milán, Italia
--

72 INVENTOR (ES) Aldemaro Ciaperoni, Giuseppe Quaglia y Gino Dall'Asta

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 64.286)
--

1 ANTECEDENTES DE LA INVENCIONa) Campo de la Invención

Esta invención se refiere en general a un agente incombustible y termoestable para composiciones de poliéster adecuado para la producción de cuerpos conformados, en particular fibras, a un proceso para su preparación y a una técnica para la producción de dichos cuerpos conformados que tienen propiedades de resistencia a la propagación de la llama.

Más particularmente, esta invención se refiere a un producto adecuado para uso como agente incombustible y termoestable para cuerpos conformados a partir de composiciones de poliéster, esencialmente sobre una base de poli(tereftalato de etileno) y/o poli(tereftalato de butileno).

15 b) Técnica anterior

Se conocen en la técnica métodos para la producción de cuerpos conformados, en particular fibras, a partir de copoliésteres resistentes a la propagación de la llama.

Se conocen dos métodos generales que confieren a dichos cuerpos conformados propiedades de resistencia a la propagación de la llama; específicamente, uno de ellos implica la incorporación de aditivos incombustibles en las composiciones poliéster antes de la extrusión, mientras que el otro implica la aplicación de dichos aditivos como capas de acabado a los cuerpos ya conformados.

Con relación a la industria textil, es muy preferible fabricar fibras a partir de composiciones de copoliéster susceptibles de ser hiladas que contienen aditivos incombustibles y/o combinaciones de los mismos en lugar de aplicar capas de acabado incombustibles a las fibras y los

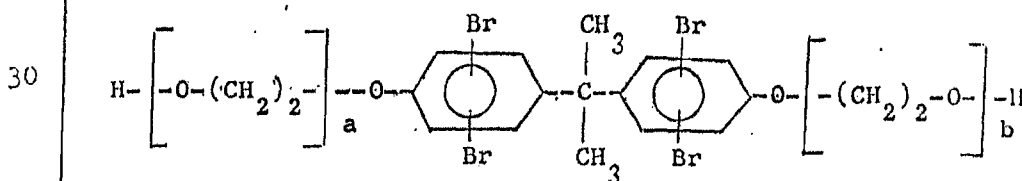
1 artículos textiles.

Este último método es desventajoso debido a que la capa de acabado incombustible tiene una vida corta y se pierde progresivamente en el curso del empleo y de los lavados del artículo textil, como es bien conocido en la técnica. Por esta razón, la técnica más reciente está orientada a la preparación de composiciones de poliéster que comprenden ya los agentes incombustibles, para la producción de cuerpos conformados incombustibles, en particular artículos textiles.

RESUMEN DE LA INVENCION

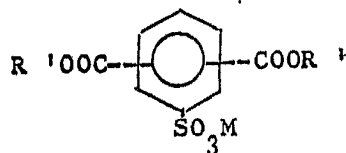
La Sociedad Solicitante ha encontrado ahora sorprendentemente un nuevo agente incombustible y termoestable para poliésteres, que contiene además de átomos de bromo (los cuales confieren notoriamente propiedades retardantes de la llama) también átomos de azufre que, sorprendentemente, mejoran dichas propiedades, teniendo la presencia concurrente de ambos elementos un efecto sinérgico.

El agente incombustible que constituye uno de los objetos de esta invención se caracteriza por el hecho de que el mismo está constituido por el producto (al que de aquí en adelante se designa también brevemente como "α") de la reacción de 1 mol de un diéster de un dicarboxiaril-sulfonato alcalino (1) con 1-2 moles de al menos un dialcohol tetrabromado que tiene la fórmula general (2)



1 en la que a y b representan, uno independientemente del
 otro, un número entero de 1 a 3 inclusive, efectuándose di-
 cha reacción en presencia de un catalizador de transesteri-
 ficación seleccionado del grupo constituido por compuestos
 5 de Zn, Co, Ca, Sn, Ti y Mn, siendo preferidos los compues-
 tos de Ti y Mn. Dicha reacción se efectúa a una temperatu-
 ra comprendida entre 240° y 280°C, preferiblemente en ausen-
 cia de un disolvente. Preferiblemente, el compuesto (1) es
 un compuesto que tiene la fórmula general (1a):

10



15

donde R' representa un radical alcalino que contiene de 1
 a 3 átomos de carbono y M representa un átomo de Na ó K.

Más preferiblemente, en el compuesto que tiene
 la fórmula (1a), M es Na y R' es CH₃.

20

En el compuesto de fórmula (2), a y b son preferi-
 blemente 1. El empleo del producto de la reacción (α) como
 agente incombustible imparte a los materiales poliéster,
 además de propiedades mejoradas de auto-extinción, una es-
 tabilidad térmica considerable con una mejora sustancial de
 25 la resistencia a la llama. Las fibras de poliéster obteni-
 das a partir de tales materiales poseen una elevada resis-
 tencia a la propagación de la llama, como se demuestra por
 los resultados del ensayo vertical UNI 5420-64.

30

Es otro objeto de esta invención proporcionar un
 procedimiento para fabricar una composición de copoliéster

1 adaptada para la producción de cuerpos conformados, en particular fibras, que tienen una elevada estabilidad térmica y resistencia a la propagación de la llama.

5 Este procedimiento se caracteriza por la policondensación --en presencia de un catalizador convencional, tal como un compuesto de un metal polivalente, por ejemplo óxido de antimonio, óxido de titanio, óxido de germanio, óxido de zinc, etc-- de los componentes siguientes:

- 10 A) un ácido arílico dicarboxílico o su diéster metílico;
 B) un dialcohol alifático saturado;
 C) el producto de la reacción (α);
 D) hasta 1% en peso de un derivado de fósforo, como agente complejante.

15 Preferiblemente, el ácido arílico dicarboxílico es ácido tereftálico, opcionalmente en la forma de su diéster, y el dialcohol alifático saturado es un compuesto que tiene la fórmula general (3):



donde \underline{c} representa un número entero de 2 a 4 inclusive, y \underline{d} representa un número entero de 1 a 3 inclusive.

25 Preferiblemente, en el compuesto que tiene la fórmula (3) \underline{c} es 2 y \underline{d} es 1.

De acuerdo con la invención, los componentes que se han indicado anteriormente en esta memoria por A), B), y C) se copolimerizan en presencia de D) y de un catalizador, seleccionado por ejemplo entre Sb_2O_3 y GeO_2 , condiciones convencionales para este tipo de copolimerización, hasta que se

30

1 alcanza una viscosidad estable, lo que significa que la
policondensación se ha completado sustancialmente, y des-
pués de ello se detiene la reacción antes que la viscosi-
dad intrínseca de la composición resultante disminuya por
5 debajo de un valor aceptable para su extrusión sucesiva,
por ejemplo por debajo de 0,40 dl/g (medida en mezcla 60/40
en peso de fenol/tetracloroetano a 20°C). La realización
preferida del procedimiento para la fabricación de la com-
posición de poliéster adaptada para la producción de fibras
10 de acuerdo con la invención, comprende la policondensación
de un mol del éster dimetílico del ácido tereftálico, de 1
a 2,5 moles de etilenglicol y de 0,005 a 0,15 moles del pro-
ducto (α) de la reacción del derivado sulfonado (1) con el
derivado bromado (2).

15 Los catalizadores empleados para la policondensa-
ción y sus productos de transformación, así como los emplea-
dos para la preparación del producto de reacción (α) están
presentes en las cantidades que son convencionales para este
tipo de reacciones.

20 Un objeto adicional de esta invención es la compo-
sición copoliéster adaptada para la producción de cuerpos
conformados, en particular fibras, que tienen estabilidad
térmica y resistencia a la propagación de la llama, que con-
tiene como agente incombustible el producto de reacción (α)
25 que se ha definido anteriormente en esta memoria.

Dicha composición posee una viscosidad intrínseca
(medida como se ha indicado anteriormente), en la forma de
polvo o virutas o partículas, o en cualquier forma que no
sea la forma final de los cuerpos conformados, en particular
30 filamentos o fibras, no menor de 0,4 dl/g, preferiblemente

1 no menor de 0,55 dl/g; y cuando se encuentra en la forma final de los cuerpos conformados, en particular filamentos o fibras, no menor de 0,35 dl/g, preferiblemente no menor de 0,40 dl/g.

5 El contenido de bromo y de azufre, en el copoliéster de acuerdo con la invención, puede ser de 2 a 15% en peso de Br y de 0,1 a 1% en peso de S. Los derivados de fósforo presentes no exceden de 1% en peso referido a la composición.

10 Los cuerpos conformados, en particular las fibras, filamentos y manufacturas textiles, que contienen como agente incombustible los productos de reacción (α) constituyen un objeto adicional de esta invención.

15 Otra ventaja de esta invención que se deriva del uso del producto de reacción (α) está representada por la posibilidad de teñir el copoliéster resistente a la llama con tintes básicos, lo cual no es posible con los poliésteres normales, p. ej. del tipo del poli(tereftalato de etileno).

20 La viscosidad intrínseca, que en los ejemplos que siguen se indica por el símbolo $[\eta]$ y se expresa en dl/g, se mide a 20°C después de disolver el poliéster en una mezcla de fenol y tetracloroetano en relaciones en peso de 60 a 40.

25 REALIZACIONES PREFERIDAS DE LA INVENCION

EJEMPLO 1: Preparación de un éster de 2,2-bis-3,3-dibromo-4(2-hidroxietoxi)fenil-propano con éster de 1-sulfo-benceno-3,5-dicarboxilo.

30 En un autoclave provisto de agitador, que tiene la capacidad de 30 l. a 150°C, se introducen en corriente

1 de nitrógeno 7,67 kg de 2,2-bis-3,3-dibromo-4(2-hidroxi-
etoxi)fenilpropano, 1,8 kg de éster dimetílico de 1-sulfo-
benceno-3,5-dicarboxilo (relación molar 2:1) y 10,6 g de
5 tetrabutóxido de Ti. Se establece una atmósfera de nitró-
geno en el interior del autoclave. Se calienta el todo con
agitación hasta que se alcanza una temperatura de 230^o-240^o C,
a cuya temperatura se produce la transesterificación con
desprendimiento de la cantidad de metanol (425 cm³) corres-
pondiente a un rendimiento de 88,5%. Se añaden 125 g de
10 NaH₂PO₄·H₂O, se continúa la agitación durante otros 30 minu-
tos, y posteriormente el producto fundido, que tiene un co-
lor amarillo, se descarga, se enfría y se tritura.

EJEMPLO 2: Preparación de un copoliéster que tiene propieda-
des de resistencia a la llama por el empleo del producto ob-
15 tenido en el Ejemplo 1.

En un autoclave que tiene la capacidad de 30 l.,
provisto de agitador, se introducen, a 150^oC, 8,0 kg de te-
reftalato de dimetilo, 5,35 kg de etilenglicol, 1,045 kg del
producto de reacción preparado de acuerdo con el Ejemplo 1,
20 3,92 g de acetato de manganeso y 82,2 g de dióxido de tita-
nio.

Se calienta el todo en atmósfera de nitrógeno a
180^o-220^oC durante 160 minutos hasta que cesa la destilación
de metanol. La mezcla de reacción se transfiere a un segun-
do autoclave, provisto también de agitador, y se introducen
25 3,2 g de trióxido de antimonio y 1,63 g de ácido fosforoso,
en corriente de nitrógeno. Se calienta el todo a 270^oC a
vacío, y se descarga el autoclave después de 4-5 horas de
vacío.

30 El polímero tiene las características siguientes:

1	- $[\eta]$	0,55 dl/g
	- contenido de Br	5% en peso
	- contenido de S	0,27% en peso
	- grupos carboxilo terminales	48 equivalentes/tonelada
5	- temperatura de fusión	237°C
	- temperatura de descomposición	343°C (medida por análisis termogravimétrico)

10 25 kg del copoliéster obtenido se hilan por fusión y extrusión en las condiciones utilizadas normalmente para hilar el poli(tereftalato de etileno) a una velocidad del tensor del hilo de 680 m/min. El hilo se estira a una temperatura de 107° con una relación de estirado de

15 1:4,06. El estirado tiene lugar regularmente.

 Las características del hilo estirado son: alargamiento a la rotura 17%, tenacidad 3,62 g/denier. Se prepara a partir del mismo un tejido de media que tiene un peso de 90-100 g/m²; se preparan muestras de ensayo de 15 x

20 7,5 cm a partir de dicho tejido de media y se someten al ensayo de inflamabilidad UNI 5420-64. Por este ensayo se miden el tiempo de propagación de la llama, que es el tiempo al cabo del cual la llama llega a apagarse después de haberse retirado la llama causante de la ignición, y la

25 longitud de la muestra quemada después de un contacto de 4 segundos con la llama causante de la ignición.

 Los resultados del ensayo se enumeran en la Tabla 1.

1

TABLA 1

5	Poli(tereftalato de etileno) convencional, título 150/32 denier/filamento (peso 100 g/m ²)	Tiempo de propagación de la llama (seg)	Promedio de 5 muestras de ensayo 12,5
		Longitud quemada (cm)	11
			Promedio de 10 muestras de ensayo
10	Copolíéster preparado de acuerdo con el Ejemplo 2, con el mismo título (peso 95 g/m ²)	Tiempo de propagación de la llama (seg)	1
		Longitud quemada (cm)	7

15

Como se deduce de la tabla, el copoliéster obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1 tiene una mayor resistencia a la propagación de la llama.

EJEMPLO 3: Reacción del éster dimetílico del ácido sulfoisotáltico (1) y el derivado bromado (2) en presencia de un catalizador diferente del empleado en el Ejemplo 1.

20

En un recipiente provisto de agitador se cargan, en atmósfera de nitrógeno, 248,5 g de éster dimetílico de 1-sulfo-3,5-benceno-dicarboxilo y 1060 g de 2,2-cis-3,3-dibromo-4(2-hidroxietoxi)fenil-propano con 6,66 g de acetato de manganeso (6000 partes por millón en peso con respecto al derivado bromado).

25

Al cabo de 1 hora y 35 minutos a 240°, se destilan 48 cm³ de alcohol metílico con un rendimiento de 68,2% del producto de reacción deseado.

30

El producto, después de enfriar, se muele y se utiliza en un ensayo de policondensación para obtener un copoliéster retardante de la llama.

1 EJEMPLO 4: Preparación de un copoliéster que tiene propieda-
des de resistencia a la llama, mediante el uso del producto
obtenido de acuerdo con el Ejemplo 3.

5 En el autoclave descrito para el Ejemplo 2, se
cargan los productos siguientes: 8,0 kg de tereftalato de
dimetilo, 5,35 kg de etilenglicol, 1,045 kg del producto
obtenido de acuerdo con el Ejemplo 3 y 82 g de dióxido de
titanio (en dispersión en etilenglicol de 39% de concentra-
ción). Se repiten las operaciones del Ejemplo 2, completán-
10 dose la transesterificación al cabo de 3 horas y 20 minutos
a 180-220°C.

La mezcla obtenida por transesterificación se
transfiere luego a un segundo autoclave, después de lo cual
se introducen 4,0 g de fosfato monosódico y 3,2 g de trióxido
15 de antimonio en corriente de nitrógeno. Se calienta el
todo a 270°C bajo vacío. Al cabo de 5 horas y 30 minutos,
se descarga el polímero del autoclave; dicho polímero posee
las características siguientes: $[\eta] = 0,54$ dl/g; grupos
carboxilo terminales: 40 equivalentes/tonelada. Las fibras
20 producidas a partir de esta composición tienen las mismas
propiedades de incombustibilidad que las de la composición
del Ejemplo 2.

Los ejemplos que anteceden son ilustrativos y no
limitantes, y la invención se puede llevar a la práctica con
25 todas aquellas modificaciones que estén dentro del buen jui-
cio de las personas expertas en la técnica.

Las realizaciones de la invención descritas en
los ejemplos se considera que se encuentran entre las más
preferidas debido a que las materias primas son fácilmente
30 asequibles y tienen un coste bajo, debido a que su transfor-

1 mación es bien conocida, etc., pero la invención se ha lle-
vado a la práctica satisfactoriamente de otras maneras, p.
ej., utilizando propilenglicol o butilenglicol como el dial-
cohol alifático (componente B).

5

10

15

20

25

30

18107

**POOR
QUALITY**

1

REIVINDICACIONES

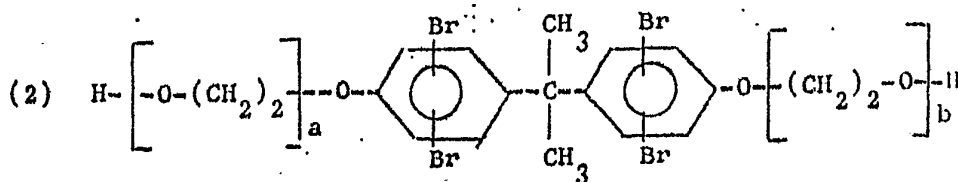
5

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

10

1ª.- Procedimiento para obtener una composición de copoliéster adaptada para la producción de cuerpos conformados, en particular fibras, que tienen una estabilidad térmica elevada y una alta resistencia a la propagación de la llama, caracterizado por la policondensación, en presencia de un catalizador convencional, de los componentes siguientes: A) un ácido arílico dicarboxílico o su diéster; B) un dialcohol alifático saturado; C) el producto (α) de la reacción de 1 mol de un diéster de un dicarboxiaril-sulfonato alcalino (1) con 1-2 moles de al menos un dialcohol tetrabromado que tiene la fórmula general (2):

20



25

donde a y b representan, independientemente uno del otro, un número entero de 1 a 3 inclusive, efectuándose dicha reacción en presencia de un catalizador de transesterificación seleccionado del grupo constituido por compuestos de Zn, Co, Ca, Sn, Ti y Mn, siendo preferidos los compuestos de Ti y Mn; y D) hasta 1% en peso de un derivado de fósforo (triva-

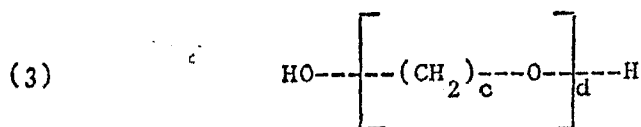
30

18107

1 lente o pentavalente).

2ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que la copolicondensación de los componentes A), B) y C) se efectúa en presencia de D) y de un catalizador seleccionado del grupo constituido por Sb_2O_3 y GeO_2 , hasta que se alcanza una viscosidad estable, que evidencia la terminación sustancial de la policondensación, y por la interrupción subsiguiente de la reacción antes que la viscosidad intrínseca de dicha composición resultante disminuya por debajo de un valor aceptable para la extrusión sucesiva.

3ª.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado por el hecho de que el dialcohol alifático saturado es un compuesto que tiene la fórmula general



20 en la que c representa un número entero de 2 a 4 inclusive, y d representa un número entero de 1 a 3 inclusive.

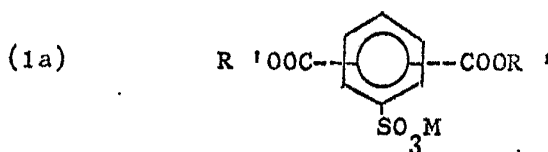
4ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, caracterizado por el hecho de que en el compuesto que tiene la fórmula (3) d es 1.

25 5ª.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 3ª ó 4ª, caracterizado por el hecho de que en el compuesto que tiene la fórmula (3) c es 2.

6ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5ª, caracterizado por el hecho de que un mol de éster dimetílico del ácido tereftálico se copolimeriza con 1 a

1 2,25 moles de etilenglicol y con 0,005 a 0,15 moles del
 producto de reacción (X) anteriormente mencionado.

7^a.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1^a y 6^a, caracterizado por el hecho de que el compuesto (1) es un compuesto que tiene la fórmula general (1a)



10 donde R' representa un radical alcohilo que contiene de 1 a 3 átomos de carbono y M representa un átomo de Na ó K.

8^a.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7^a, caracterizado por el hecho de que R' es CH₃ y M es Na.

15 9^a.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1^a a 8^a, caracterizado por el hecho de que la policondensación se interrumpe cuando la potencia absorbida por un agitador que actúa sobre el policondensado ha alcanzado un valor estable.

20 10^a.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9^a, caracterizado por el hecho de que dicha viscosidad es no menor de 0,40 dl/g.

25 11^a.- Procedimiento para obtener una composición de copoliéster adaptada para la producción de cuerpos conformados, en particular fibras.

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

1

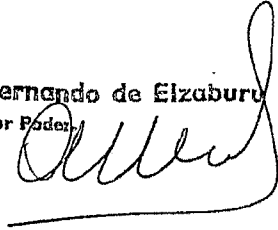
Esta Memoria consta de DIECISEIS hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 1.º DIC. 1977

P.A.

5

Fernando de Elizaburu
Por Poderes



10

15

20

25

30

18107

VAL