

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

20 NOV. 1978



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

10 ES	11 NUMERO	10 A 1
21	467183	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	21-Febrero-1.978	

**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 27 08 790.7.	1-3-77	R.F.A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G;D01F	

54 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE HOMOPOLIESTERES O COPOLIESTERES LINEALES"

71 SOLICITANTE (S)
AKZO NV
(A3GW31779)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
IJssellaan 82, Arnhem, Holanda

72 INVENTOR (ES)
Dr. Jochen Kowallik y Dr. Alexander Brandner.

73 TITULAR (ES)

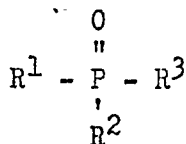
74 REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ
(P.-68.063)

Según uno de los procedimientos usuales para la preparación de poliésteres lineales, se transesterifica primeramente, en una primera etapa de procedimiento, un éster dialcohílico de un ácido dicarboxílico aromático, por ejemplo éster dimetílico de ácido tereftálico, con un compuesto hidroxilado divalente, por ejemplo etilenglicol, en presencia de un catalizador de transesterificación, para formar el correspondiente bis-glicol y, después, en una segunda etapa de procedimiento, se policondensa el bis-glicol, con adición de un catalizador de policondensación y de un compuesto de fósforo como agente de estabilización térmica. El agente de estabilización térmica tiene la misión de impedir el coloreamiento de la mezcla de policondensación durante la policondensación. Los compuestos de fósforo hasta ahora empleados, tales como por ejemplo, ácido fosfórico, fosfato amónico, o productos de reacción de fosfito de trietilo y glicol, son capaces, ciertamente, de reprimir ampliamente el coloreamiento del policondensado, pero poseen la importante desventaja de formar espontáneamente precipitados en dispersión gruesa, con los catalizadores de transesterificación usuales, los cuales obturan los dispositivos de filtración para el policondensado, por ejemplo, las placas perforadas de hileras para hilatura.

Por la DT-OS 15 20 534 es sabido, por empleo de determinados fosfonatos, disminuir tanto la coloración del policondensado como también la separación por precipitación de productos de reacción difícilmente solubles desde el catalizador de transesterificación y desde el agente de estabilización térmica. En cuanto a los fosfatos, se tra-

ta aquí de los siguientes productos:

(a) Compuestos de la fórmula general

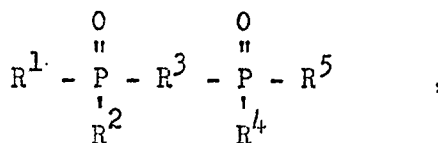


5

en la que uno de los radicales  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  ó  $\text{R}^3$ , es un radical alcoholo, halógenoalcoholo, hidroxialcoholo, arilo, ariloxi o alquenilo, mientras que los restantes radicales son radicales alcoxi, halógenoalcoxi, hidroxialcoxi, hidroxipolioxialcoholeno, arilo, alquenilo o ariloxi;

10

(b) Compuestos de la fórmula general

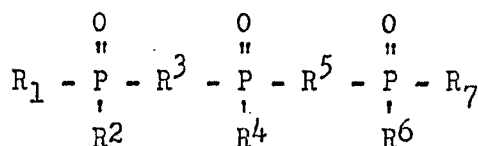


15

en la que  $\text{R}^3$  es un radical orgánico divalente y, por lo menos un radical de cada uno de los grupos de radicales  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  ó  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ , es un radical alcoholo, halógenoalcoholo, hidroxialcoholo, arilo, alquenilo, halógenoalquenilo, hidroxialquenilo o ariloxi, mientras que los restantes radicales son radicales alcoxi, halógenoalcoxi, hidroxialcoxi, ariloxi, arilo, alquenilo, halógenoalquenilo o hidroxialquenilo;

20

(c) Compuestos de la fórmula general

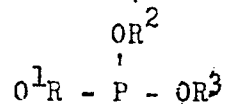


30

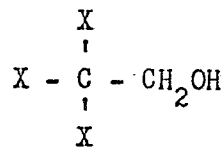
en la que  $\text{R}^3$  y  $\text{R}^5$  son radicales orgánicos divalentes y por

lo menos un radical de cada uno de los grupos (1) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>,  
 (2) R<sup>4</sup> ó (3) R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, es un radical alcohilo, halógenoalco-  
 hilo, hidroxialcohilo, arilo, ariloxi o alquenilo, mientras  
 que los restantes radicales son radicales alcoxi, halógeno  
 5 alcoxi, hidroxialcoxi, arilo, ariloxi o alquenilo;

(d) Los compuestos obtenidos por reacción de un  
 fosfito de alcohilo de la fórmula general

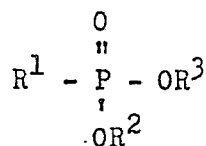


en la que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> significan radicales alcohilo de 1  
 a 5 átomos de carbono, con un compuesto de la fórmula ge-  
 neral



en la que X significa un átomo de halógeno o un átomo de  
 20 hidrógeno;

(e) El compuesto obtenido por reacción de un fos-  
 fonato de alcohilo de la fórmula general



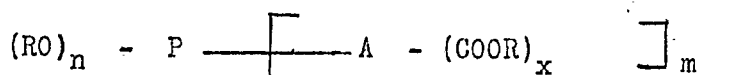
en la que los radicales R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> significan radicales  
 alcohilo, con un polimetilenglicol de 2 a 10 átomos de  
 30 carbono en la molécula.

Ejemplos de fosfonatos preferidos son los siguientes:

Difosfonato de bis-[2-bromo-etil-(fenil)]-etileno, fosfonato de bis-(hidroxi-polioxi-etilen)-hidroximetilo, el producto de reacción de fosfito de trietilo y 2-cloroetanol, el producto de reacción de fosfito de trietilo y 2-bromoetanol y bis-(2-cloroetil)-1-[2-cloroetil]-1-[2-cloroetil]-2-cloroetilfosfonato-2-cloroetilfosfonato-etilfosfonato.

Los fosfonatos a emplear según estos procedimientos conocidos, permiten, sin embargo, disminuir el coloreamiento del policondensado únicamente hasta un cierto grado. Los policondensados obtenibles pueden ser utilizados, ciertamente, para la preparación de láminas, para las que se plantean menores requisitos en cuanto al grado de blancura, mientras que por el contrario no son adecuados para la preparación de fibras químicas, con las que se exigen grados de blancura esencialmente mayores.

También es sabido, por la memoria de patente alemana 15 20 079, en el caso de la preparación de poli(tereftalatos de metileno) con elevado grado de polimerización, a partir de un éster dialcohólico del ácido tereftálico con un glicol, en presencia de un compuesto de metal alcalino térreo después del intercambio de éster, realizar la poli-condensación en presencia de un catalizador de policondensación y de un ácido fosfínico o fosfónico que contiene grupos carboxílicos, de la fórmula general



en la que A significa un radical alifático, alicíclico o

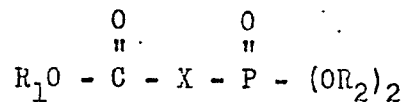
heterocíclico, no definido con más detalle, preferentemente sin embargo aromático, R significa hidrógeno o alcohol,  $x$  y  $n$  son = 1 ó 2, y  $m$  es = 3- $n$ . La misión del compuesto de fósforo consiste en fijar los compuestos alcalinotérreos con tendencia a separarse en la masa de poliéster, en forma de una sal del compuesto de fósforo soluble en el poliéster. Preferentemente, deben emplearse compuestos con dos grupos carboxilato ( $x = 2$ ), de manera que la sal formada pueda incorporarse por completo en la cadena polímera. En este procedimiento, conocido, los catalizadores de intercambio de éster que contienen compuestos de metales alcalinotérreos se emplean en cantidades que corresponden por lo menos a 0,1 % en moles de metal alcalinotérreo. Puesto que los compuestos de fósforo se emplean por lo menos en una cantidad que es necesaria para la transformación de la sal de metal alcalinotérreo en la sal deseada del ácido fosfínico o fosfónico, son necesarias correspondientemente grandes cantidades, en el caso del ácido para-bencenocarboxílico, por ejemplo, 1050 partes por millón -referido al poliéster-. En la presente invención, los agentes de estabilización se emplean, por el contrario, en cantidades de solamente 10 a 400 partes por millón, preferentemente de 30 a 150 partes por millón -igualmente con relación al poliéster-. Además de ello, los poliésteres preparados empleando ácido para-carboxibenceno-fosfónico, son turbios.

Por la AS japonesa 49-125494 es sabido, además, emplear ésteres de ácidos carboalcoxietanofosfónicos, por ejemplo fosfonato de dimetil-2-carbometoxi-etilo, fosfonato de dietil-2-carboetoxi-etilo, fosfonato de dipropil-2-carbopropoxi-etilo y fosfonato de dibutil-2-carbobutoxietilo,

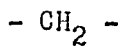
5 como agentes de estabilización térmica para poliésteres. Los  
compuestos mencionados son obtenibles por reacción por  
adición de Michael de compuestos carbonílicos  $\alpha, \beta$ -insa-  
turados con diésteres de ácidos fosfóricos y pueden descom-  
ponerse nuevamente en las sustancias de partida, puesto que  
se presenta aquí, como es sabido, una reacción reversible.  
Los productos de descomposición influyen de manera negativa  
sobre las propiedades de los polímeros, conduciendo espe-  
cialmente a un amarilleamiento indeseado del poliéster. Es-  
10 to es válido también para los derivados análogos de los  
ácidos propanofosfónico y butanofosfónico. Además de ello  
los poliésteres, que fueron preparados empleando ésteres  
de los ácidos etanofosfónico, propanofosfónico y butanofosfo-  
nico, proporcionan un mal resultado en el ensayo de acumulación  
15 de presión, es decir, muestran una mala distribución del pig-  
mento, por ejemplo del dióxido de titanio, y de los cata-  
lizadores de transesterificación.

20 La misión de la presente invención es poner  
a disposición nuevos compuestos de fósforo como agentes de  
estabilización térmica, que no posean las desventajas arri-  
ba mencionadas y con cuya ayuda se haga posible preparar po-  
liésteres lineales con un alto grado de blancura, sin tener  
que aceptar las perturbaciones de funcionamiento arriba ex-  
puestas.

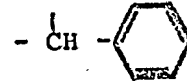
25 Son objeto de la invención homopolíésteres o  
copolíésteres lineales de uno o varios ácidos dicarboxílicos  
y de uno o varios compuestos dihidroxilados, que se caracte-  
rizan porque, como agentes de estabilización térmica, con-  
tienen un fosfonato, en forma libre y/o químicamente combi-  
nada, de la fórmula general  
30



en la que  $R_1$  y  $R_2$  pueden ser iguales o diferentes y significan un radical alcohilo de 1 a 4 átomos de carbono, y X representa



ó



en cantidades que corresponden a 10-400 partes por millón de fósforo, -referido al poliéster-.

Por poliésteres se entienden tanto homopolíesteres como también copoliésteres, especialmente los que tienen 2 a 20 átomos de carbono en el componente ácido y 2 a 15 átomos de carbono en el componente dihidroxilado. Ejemplos de tales poliésteres son aquéllos que son obtenibles empleando uno o varios de los ácidos dicarboxílicos saturados alifáticos, aromáticos o cicloalifáticos que se indican en lo que sigue, o de sus derivados formadores de ésteres, y uno o varios alcoholes divalentes, alifáticos, alicíclicos, aromáticos o aralifáticos, o un bisfenol : ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido nonandicarboxílico, ácido decandicarboxílico, ácido undecandicarboxílico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácidos tereftálicos e isoftálicos sustituidos con alcohilo o halogenados, ácido nitrotereftálico, ácido 4,4'-difeniléter-dicarboxílico, ácido 4,4'-difeniltioéter-dicarboxílico, ácido 4,4'-difenilsul

fon-dicarboxílico, ácido 4,4'-difenilalcoholen-dicarboxílico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, ácido naftalen-2,7-dicarboxílico, ácido naftalen-1,5-dicarboxílico, ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico y ácido ciclohexan-1,3-dicarboxílico.

Dioles o fenoles adecuados, típicos para la preparación de estos homopoliésteres y copoliésteres, son: etilenglicol, dietilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,2-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetilhexanodiol, para-xilenodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol y bisfenol A. Además, se entienden por poliésteres también los productos usuales, reforzados mediante fibras de vidrio, amianto, carbono y grafito.

Ejemplos de los agentes de estabilización a utilizar de acuerdo con la invención, son los ésteres dimetílicos, dietílicos, dipropílicos y dibutílicos de los siguientes ácidos fosfónicos:

Acido carbometoximetano-fosfónico

Acido carboetoximetano-fosfónico

Acido carbopropoximetano-fosfónico

Acido carbobutoximetano-fosfónico

Acido carbometoxi-fosfono-fenilacético

Acido carboetoxi-fosfono-fenilacético

Acido carbopropoxi-fosfono-fenilacético

Acido carbobutoxi-fosfono-fenilacético

Los ésteres dialcohólicos de ácidos fosfónicos a utilizar de acuerdo con la invención como estabilizadores térmicos, son compuestos fácilmente asequibles, pudiendo sintetizarse según los procedimientos conocidos

por la obra de Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 3ª edición (1963), Editorial de Georg-Thieme Stuttgart, tomo XII/1, páginas 423 y siguientes, a partir de dihalogenuros de ácidos fosfónicos, halogenuros de ésteres de ácidos fosfónicos, tetrahalogenuros de ácido ortofosfónico, a partir de ésteres del ácido fosforoso o a partir de halogenuros de diésteres de ácidos fosfónicos. La preparación técnica de estos compuestos se efectúa, convenientemente, a partir de un éster alcohólico del ácido fosforoso con 1 a 4 átomos de carbono en cada uno de los radicales alcohilo, por ejemplo, el éster dimetílico, dietílico, dipropílico, dibutílico o diisobutílico del ácido fosforoso, y a partir de un éster del ácido monocloroacético, del ácido  $\beta$ -cloropropiónico, del ácido  $\gamma$ -clorobutírico, del ácido clorosuccínico, del ácido  $\delta$ -clorovalérico o del ácido fenilcloroacético, por reacciones de Michaelis-Arbusov y afines, especialmente, según la reacción de Michaelis-Becker, a partir de diésteres de ácido fosforoso y uno de los ésteres de ácidos halógenocarboxílicos mencionados (Houben-Weyl, l.c. página 446). En lo que se refiere a la preparación y a las propiedades de los ésteres dialcohólicos de ácidos fosfónicos a emplear de acuerdo con la invención, se remite adicionalmente a las siguientes citas bibliográficas especiales.

a) para la reacción de Michaelis-Becker:

M. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc. 68, 1103 (1946); A. J. Speziale, J. Org. Chem. 23, 1883 (1958); P. Nylen, B. 57, 1023 (1924) y 59, 1119 (1926); B. Arbusov, C. A. 42, 6315 (1948) y 45,

7002 (1951).

b) para la reacción de Michaelis-Arbusov:

H.W. Coover, J. Am. Chem. Soc. 79, 1963  
(1957); P. Nylen, B. 57, 1023 (1924); B.

Arbusov, C. 1914, I, 2156 y B 60 291 (1927);

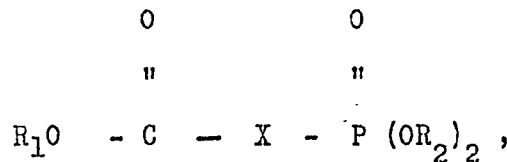
G. Kamai, C.A. 45, 542 (1951); P. Ackermann,  
J. Am. Chem. Soc. 79, 6524 (1957).

Los poliésteres de acuerdo con la invención contienen los ésteres de ácidos fosfónicos en la cantidad usual para agentes de estabilización térmica, la cual corresponde a 10-400 partes por millón, preferentemente 30-150 partes por millón de fósforo -referido al poliéster-. Estos están distribuidos en el poliéster en forma libre y/o químicamente combinada, habiéndose de suponer, sin embargo, que predomina la forma químicamente combinada. Esto es válido especialmente cuando el tamaño de la molécula del fosfonato corresponde a la unidad estructural del poliéster.

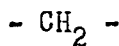
Puesto que en los poliésteres de acuerdo con la invención, el agente de estabilización térmica está unido químicamente a la molécula de poliéster, estará también la mayor parte del catalizador de transesterificación químicamente combinada con la molécula de poliéster, de manera que no puede tener lugar ya ninguna precipitación del catalizador de transesterificación. Sobre el anclaje químico del agente de estabilización térmica y del catalizador de transesterificación, habla el hecho de que al tratar los poliésteres de acuerdo con la invención, haciéndolos pasar

por las placas perforadas de las hilceras para hilatura, no se encuentra ninguna sedimentación digna de mención; y que incluso después de una extracción durante varias horas de los recortes, no tuvo lugar ninguna alteración en relación con aquellos.

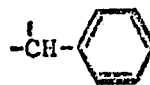
Otro objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de homopoliésteres o copoliésteres lineales, por reacción de uno o varios ácidos dicarboxílicos saturados, alifáticos, aromáticos o cicloalifáticos, o de sus derivados formadores de ésteres, con uno o varios compuestos dihidroxilados alifáticos, alicíclicos, aromáticos o aralifáticos, en presencia de un catalizador de transesterificación, y subsiguiente policondensación del bis-éster, en presencia de un catalizador de policondensación y de un agente de estabilización térmica. El procedimiento se caracteriza porque, como agente de estabilización térmica, se emplea un fosfonato de la fórmula general



en la que  $R_1$  y  $R_2$  pueden ser iguales o diferentes y significan un radical alcohilo de 1 a 4 átomos de carbono, y X representa



ó





las; placas, artículos moldeados por inyección, y similares. Pueden emplearse de manera especialmente ventajosa para la producción de fibras. Otro objeto de la invención es, por lo tanto, el empleo de los poliésteres para la producción de fibras. En tal caso, se consideran especialmente, fibras a base de poliésteres del ácido tereftálico, especialmente a base de poli(tereftalato de etileno).

Los agentes de estabilización térmica a utilizar de acuerdo con la invención se caracterizan por una serie de valiosas propiedades.

Poseen una elevada estabilidad térmica, y por lo tanto no tienen tendencia a experimentar reacciones de craqueo. Además, se caracterizan por una escasa volatilidad, como consecuencia de la cual incluso las porciones no combinadas químicamente, poseen una elevada retención en el poliéster. Son homogéneos químicamente y, por ello, sencillos de manipular desde el punto de vista de la técnica de procedimientos. Puesto que se trata de compuestos no ionógenos, se comportan de manera indiferente frente a dióxido de titanio y a otros aditivos a poliésteres, y además no son corrosivos. Las principales ventajas de los agentes de estabilización térmica de acuerdo con la invención consisten, sin embargo, en que impiden la formación de sedimentaciones en los equipos de filtración y sobre la hilera, de tal manera que proporcionan tiempos de funcionamiento de las hileras considerablemente más prolongados. Además de esto, los poliésteres que contienen fosfonatos, de acuerdo con la invención, se caracterizan por propiedades visuales positivas (alto grado de remisión). Las ventajas mencionadas no se consiguen cuan-

do se emplean los conocidos agentes de estabilización térmica ácidos, tales como ácido fosfórico y productos de reacción de pentóxido de fósforo y etilenglicol.

Ejemplos.

5 Se mezclan entre sí tereftalato de dimetilo y etilenglicol en una proporción molar de 1:2,1, a 150°C. Después, se añade o añaden el o los catalizadores de transesterificación, y se inicia la reacción de transesterificación mediante una gradual elevación de la temperatura.

10 En el curso de otras 1,5 horas, se elevó la temperatura gradualmente a 220°C. Después de ello, estaba terminada la transesterificación. Por aumento continuo de la temperatura, se separó después por destilación el glicol en exceso. A 235°C se añadió el agente de estabilización térmica a base de fosfonato a emplear de acuerdo con la invención, y a 240°C una dispersión de  $TiO_2$ . A 250°C se efectuó la adición de los catalizadores de policondensación  $Sb_2O_3$  y  $GeO_2$ . Con aumento de la temperatura a 290°C y con aumento del vacío (vacío final 0,66 milibares), se

15 terminó la policondensación al cabo de unas 2,5 horas. La masa fundida se extruyó seguidamente, se enfrió y se desmenuzó.

20

En las tablas se recopilan los catalizadores empleados, su cantidad referida al tereftalato de dimetilo (DMT), los agentes de estabilización térmica empleados, su cantidad referida al DMT, así como algunas propiedades de los policondensados obtenidos. Con fines de comparación, en los ejemplos 1, 2, 4, 12, 13 y 14, se emplearon: un producto de reacción (GPA) de fosfato de trietilo y etilenglicol, ácido fosfórico libre o, según la DT-OS 15 20 5B4,

25

30

éster dietílico de ácido hidroximetilfosfónico, éster dimetílico de ácido metoxi-etano-fosfónico según la AS japonesa 49-125494, o los compuestos homólogos ésteres dimetílicos de ácido metoxi-propano-fosfónico y de ácido metoxi-butano-fosfónico.

En las tablas se emplean las siguientes abreviaturas:

DMT Tereftalato de dimetilo

LV Viscosidad en solución, medida en cresol

DEG Contenido de dietilenglicoléter

RG Grado de remisión

GPS Producto de reacción de fosfato de trietilo y etilenglicol

PEE Ester dietílico de ácido carboetoxi-metano-fosfónico

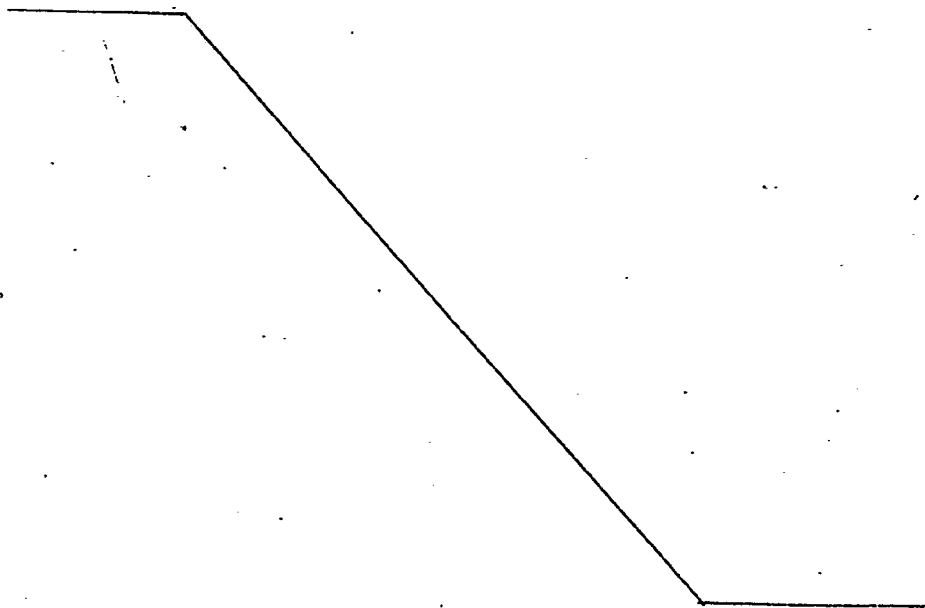
HPE Ester dietílico de ácido hidroximetilen-fosfónico

MEPM Ester dimetílico de ácido metoxi-etano-fosfónico

MPPM Ester dimetílico de ácido metoxi-propano-fosfónico

MBPM Ester dimetílico de ácido metoxi-butano-fosfónico

CEPP Acido carboetoxi-fosfono-fenilacético.



Ejemplo	Catalizador de transesterificación o de policondensación, partes por millón (referido al DMF)	Agente de esta- bilización térmica	Agente de esta- bilización térmica, cantidad en partes por millón (con rela- ción al DMF)	LV	DEG	RG	Grupos termina- les COOH, miliequi- valen- tes/kg.	Ensayo de acumulación de presión, minutos.
1 (Ejem- plo de compa- ración)	150; Mn(Ac) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 100; Zn(Ac) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O 250; Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 100; GeO <sub>2</sub>	GPA	50	1,635	1,1	83	34	153
2 (Compa- ración)	"	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	50	1,641	1,3	80	38	95
3	"	PEE	50	1,640	1,0	83	32	380

Ejemplo	Catalizador de transesterificación o de policondensación, partes por millón (referido al DMF)	Agente de estabilización térmica	Agente de estabilización térmica, en partes por millón (con relación al DMF)	LV	DEG	RG	Grupos terminales COOH, miliequivalentes/kg	Ensayo de acumulación de presión, minutos
4 (Comparación)	150; Mn(Ac) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 100; Zn(Ac) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O 250; Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 100; GeO <sub>2</sub>	HPE	50	1,639	1,1	79	35	207
5	"	CEPP	50	1,645		81		261
6	300; Mn(Ac) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 400; Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PEE	50	1,638	0,7	75	32	365
7	300; Mn(Ac) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 300; GeO <sub>2</sub>	PEE	50	1,639	1,3	83	38	253

Ejemplo	Catalizador de transesterificación o de policondensación, partes por millón (referido al DMT)	Agente de estabilización térmica	Agente de estabilización térmica, cantidad en partes por millón (con relación al DMT)	LV	DEG	RG	Ensayo de acumulación de presión, minutos
8	100; Zn (Ac) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O 150; Mn (Ac) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 250; Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 100; GeO <sub>2</sub>	PEE	10	1,637		81	270
9	"	PEE	30	1,635		82	298
10	"	PEE	50	1,640		83	280
11	"	PEE	100	1,639		83	370

Ejemplo	Catalizador de transesterificación o de policondensación partes por millón (referido al DMT)	Agente de estabilización térmica	Agente de estabilización térmica, cantidad en partes por millón (con relación al DMT)	LV	DEG	RG	Ensayo de acumulación de presión, minutos
12 (Comparación)	150; Mn(Ac) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 100; Zn(Ac) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O 250; Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 100; GeO <sub>2</sub>	MEPM	50	1,639	1,1	82	209
13 (Comparación)	"	MPPM	50	1,643	1,3	81	195
14 (Comparación)	"	MBPM	50	1,635	1,0	82	179

El ensayo de acumulación de presión es una medida de la distribución del  $TiO_2$  y de los catalizadores de transesterificación y, por consiguiente, un índice de la calidad del polímero y de la transformación. Se realiza a  $290^\circ C$ , midiendo el tiempo (minutos) que es necesario para conseguir una elevación de la presión de 100 bares (véase W. Gey, *Kunststoffe* 66 (1976), páginas 329 a 335).

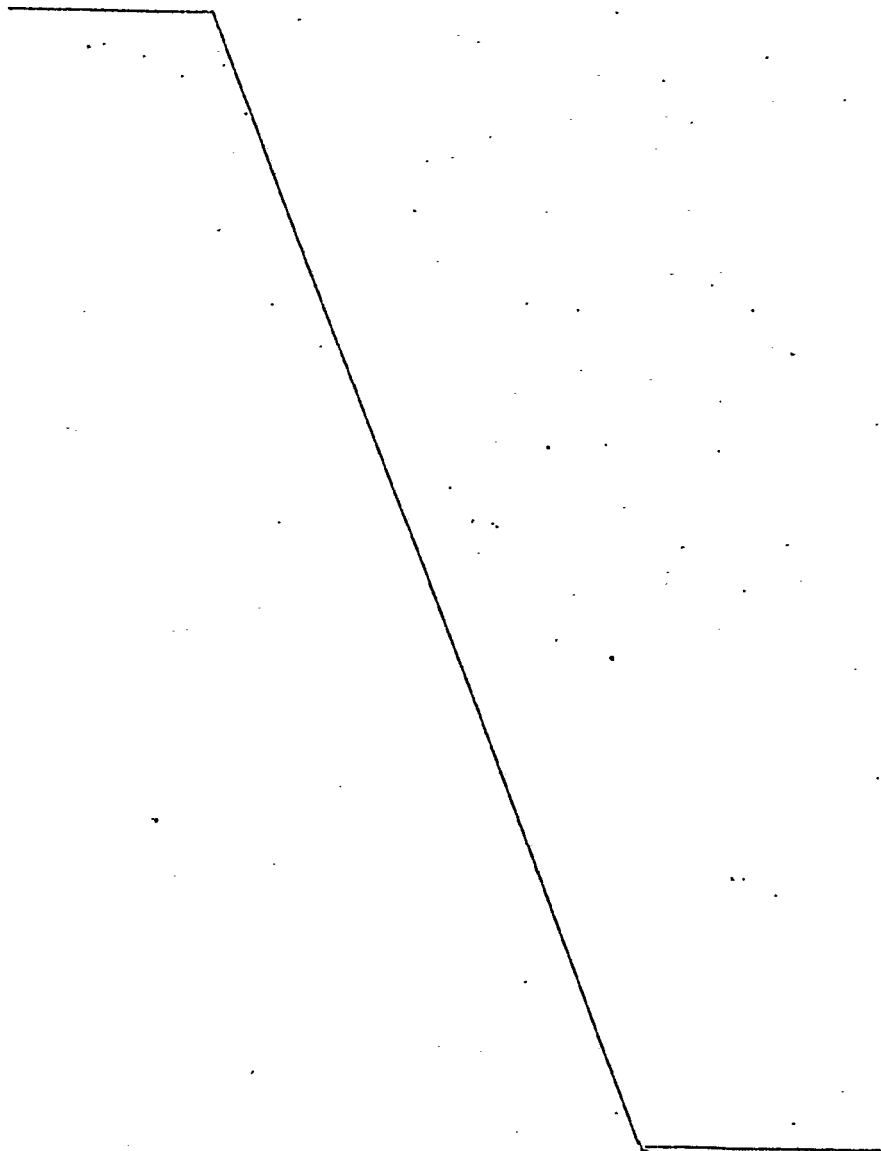
La masa fundida se hace pasar por compresión, con un rendimiento de transporte de 150 g/minuto, a través de una disposición de placa perforada definida (1 placa perforada blindada con una longitud de paso a su través de 17 micras; una placa perforada fina con 16.800, 1 placa perforada media con 2.500, y 3 placas perforadas gruesas con 625 mallas/cm<sup>2</sup>) y se registra el aumento de presión.

La determinación de la viscosidad en solución (LV) se efectuó con una solución al 1% del poliéster en meta-cresol. La medición se realizó con un viscosímetro de circulación (Ubbelohde), a  $25^\circ C/60\%$  de humedad relativa del aire.

Como otra importante característica de calidad, se determinaron, mediante un fotómetro de remisión eléctrico, los grados de remisión, especialmente la amarillez de las muestras de poliéster obtenidas. El grado de remisión es la cantidad de luz reflejada por la muestra, expresada como porcentaje de la cantidad de luz reflejada por una superficie muy blanca (óxido de magnesio depositado desde el estado de vapor). Para determinar la amarillez se midieron primeramente, empleando los filtros RI 62, R 46 y R 57, en cada caso los grados de remisión medios de las muestras y, después, se formó el valor  $\frac{RI\ 62 - R\ 46}{R\ 57}$  como

R 57

medida de la amarillez. Los poliésteres obtenibles de acuerdo con el procedimiento según la invención, poseen una baja amarillez, comprendida en el margen de solamente 0,14 a 0,15, por lo tanto un alto grado de blancura. En el caso de los derivados de los ácidos etanofosfónico, propanofosfónico y butanofosfónico, la amarillez asciende a más de 0,16.

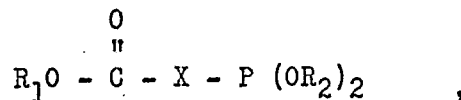


13028

## - REIVINDICACIONES -

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

10 1.ª.- Procedimiento para la preparación de homopoliésteres o copoliésteres lineales, por reacción de uno o varios ácidos dicarboxílicos saturados, alifáticos, aromáticos o cicloalifáticos, o de sus derivados formadores de ésteres, con uno o más compuestos dihidroxilados alifáticos, alicíclicos, aromáticos o aralifáticos, en  
15 presencia de un catalizador de transesterificación, y subsiguiente policondensación del bis-éster, en presencia de un catalizador de policondensación y de un agente de estabilización térmica, caracterizado porque, como agente de estabilización térmica, se emplea un fosfonato de la fórmula general  
20



25 en la que  $R_1$  y  $R_2$  pueden ser iguales o diferentes y significan un radical alcohilo de 1 a 4 átomos de carbono, y X representa



2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el agente de estabilización térmica se emplea en cantidades que corresponden a 10 hasta 400 partes por millón, referido al poliéster.

5

3<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> y 2<sup>a</sup>, caracterizado porque los homopolíesteres o copolíesteres obtenidos de esta forma se transforman en fibras químicas.

10

4<sup>a</sup>.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE HOMOPOLIESTERES O COPOLIESTERES LINEALES.

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

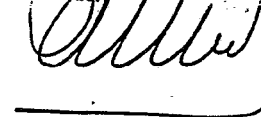
Esta Memoria consta de veintitrés hojas escritas a máquina por una sola cara.

15

Madrid, 06.ABR.1978

P.A.

**Alberto de Elzaburu**  
Por Poder



13028

fb.