



ESPAÑA

ES 11 21 **48 18 10** 10 A1
FECHA DE PRESENTACION
22 Junio 1979

Concedido el Registro de esta patente con los datos que constan en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO		32 FECHA		33 PAIS	
P 28 28 463.1		29 Junio 1978		República Federal Alemana	
47 FECHA DE PUBLICIDAD		51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G 53 / 46 / C08K 63 / 6P		62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA	
64 TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIESTERES QUE CONTIENEN FOSFORO, ESTABILIZADOS A LA LUZ"					
71 SOLICITANTE (S) HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT					
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 6230 Frankfurt/Main 80 - REPUBLICA FEDERAL ALEMANA					
72 INVENTOR (ES) 1) Dr. Erich Blöcker. 1) y 2) de nacionalidad alemana, han cedido sus derechos a la solicitante. Ley alemana de empleados inventores de 25-7-57. 2) Dr. Franz Jakob.					
73 TITULAR (ES) La misma solicitante					
74 REPRESENTANTE D. Pablo Agudo Obregón					

BAD ORIGINAL

" PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIESTERES QUE CONTIENEN FOSFORO, ESTABILIZADOS A LA LUZ".

Memoria descriptiva

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de poliésteres lineales, deslustrados mediante reacción de

- a) ácido tereftálico o sus ésteres dimetílicos,
- b) un glicol,
- c) un compuesto que proporcione un miembro de cadena que contiene fósforo, constituyendo este miembro de cadena hasta 15 % en peso, referido al poliéster terminado, y
- d) compuestos oxigenados del fósforo.

Los poliésteres conocidos desde hace largo tiempo e industrialmente fabricados tienen por lo general una estabilidad a la luz buena o muy buena para los fines prácticos de utilización. Los poliésteres lineales sintéticos, empleados para el sector textil, a base de ácido tereftálico y glicoles, por ejemplo el politereftalato de etileno y el politereftalato de butileno, poseen en forma de fibras, hilos y láminas igualmente una estabilidad a la luz muy buena. Estos poliésteres de ácido tereftálico, tales como por ejemplo el politereftalato de etileno, pueden ser modificados químicamente mediante la incorporación de otros ácidos dicarboxílicos o dioles, para obtener adecuadas modificaciones de pro-

25 propiedades de, por ejemplo, fibras, hilos o láminas para determinados fines de utilización. Además de ácidos dicarboxílicos pueden ser incorporados químicamente en la molécula de poliésteres otros componentes ácidos con por lo menos dos funciones ácidas, que son capaces de la formación de éster, por ejemplo ácidos fosfónicos y ácidos fosfínicos. Si se incorporan grupos con átomos de fósforo en la molécula de poliéster, se pueden obtener a partir de una determinada cantidad adicional, por ejemplo, hilos y fibras de poliéster, que, además de una mejor aptitud para la tinción, son también difícilmente inflamables o autoapagantes.

35 Además de los cocomponentes que contienen fósforo pueden emplearse otros componentes de modificación de poliéster, por ejemplo, los que tienen grupos sulfonato o compuestos que contienen nitrógeno, para la preparación de poliésteres teñibles con bases o ácidos (véase H. Büttner, *Angew. Makromol. Chem.* 40/41, 57(1974)). Fibras e hilos de poliéster fácilmente teñibles, de poco efecto pilling, pueden prepararse además empleando pequeñas cantidades de agentes reticulantes permanentes o provisionales.

45 Ahora bien, frecuentemente poliésteres modificados manifiestan frente a polímeros no modificados una estabilidad a la luz algo reducida. Esto se hace observable por ejemplo en una modificación más intensa de las propiedades textiles de fibras y de hilos, producidos a base de poliésteres, es decir, las resistencias a la rotura y los alargamientos en

la rotura disminuyen más intensamente en función del tiempo de iluminación. La causa puede estar en unidades
50 estructurales condensadas heterógenas del componente de modificación, si éstas son más sensibles frente a influencias fotoquímicas o fotooxidantes o también hidrolíticas.

Como agentes deslustrantes se añaden a los poliésteres por lo general pigmentos a base de dióxido de titanio, si no se desean fibras e hilos brillantes. Pueden
55 utilizarse como pigmentos tanto tipos de anatasa como también tipos de rutilo, prefiriéndose para fibras e hilos por lo general tipos de anatasa, ya que los pigmentos más duros a base de rutilo llevan a una elevada abrasión en
60 órganos de conducción de hilos y en cilindros en el hilado y estirado. Es sabido que pigmentos a base de dióxido de titanio favorecen la fotodegradación de muchos polímeros así como de colorantes mediante fotooxidación catalizada. En el caso de politereftalato de etileno, usual en el comercio, no modificado, que ha sido preparado por medio de terftalato de dimetilo, la influencia fotoquímica de los pigmentos a base de dióxido de titanio es pequeña, es decir,
65 no existen prácticamente diferencias en la estabilidad a la luz de fibras e hilos deslustrados con los contenidos usuales en la práctica de hasta 2 % en peso de TiO_2 frente
70 a fibras e hilos no deslustrados.

En el caso de politereftalato de etileno químicamente modificado tiene lugar con frecuencia, si se emplean

75 agentes deslustrantes a base de TiO_2 , una fotodegradación in-
tensificada, es decir, que las fibras e hilos deslustrados
presentan una estabilidad menor a la luz que los correspon-
dientes fibras e hilos no deslustrados. La estabilidad a la
luz depende también por ello de la cantidad del pigmento de
80 TiO_2 añadido, es decir, cuanto más elevado es el grado de des-
lustrado, tanto más intensa es la fotodegradación del polié-
ster modificado. Se presenta una dependencia especialmente in-
tensa de la estabilidad a la luz del contenido de TiO_2 de las
fibras e hilos, si están incorporados en la cadena de poli-
éster heteroátomos, que son sensibles frente a influencias
85 fotooxidantes. Este es por ejemplo el caso en poliésteres,
que contienen miembros de cadena que contienen fósforo. Son
conocidos hilos y fibras a base de poliésteres lineales, que
contienen miembros de cadena que contienen fósforo. Espe-
cialmente son adecuados derivados orgánicos de diferentes
90 ácidos del fósforo, por ejemplo ácido fosfónico y sus éste-
res (DE-AS 1243 819, DE-OS 1 595 598) y ácidos fosfínicos
y sus ésteres (DE-AS 1 232 348, patente alemana 2 236 037).
Ácidos fosfínicos pueden ser incorporados estadísticamente
en la cadena de poliéster con átomo de fósforo unido en en-
lace de éster en la cadena en forma de ácidos difosfínicos
95 conforme a la patente alemana 2 236 037 o en forma de áci-
dos carboxifosfínicos conforme a la DE-OS 2 346 787. El áto-
mo de fósforo puede estar enlazado también a un miembro de

100 la cadena de poliéster lateralmente, por ejemplo en forma de un grupo óxido fosfínico conforme a la DE-OS 2 242 002.

105 A la invención le incumbe la misión de hallar estabilizadores a la luz para poliésteres con miembros de cadena que contienen fósforo, que bloquean especialmente la actividad fotoquímica de pigmentos de TiO_2 y presentan además una volatilidad muy pequeña durante el proceso de policondensación que tiene lugar en vacío. Además han de ser fácilmente manejables y dosificables, no deben formar sedimentos en el reactor, han de llevar a productos finales técnicamente estables e irreprochables en cuanto al color, no deben dificultar la recuperación del glicol ni arrastrar a la mezcla de reacción ninguna sustancia que perturbe el desarrollo del proceso.

110 Se ha hallado ahora que una edición de ésteres de ácido fosfórico puede producir una estabilización a la luz de los copoliésteres, sensibles frente a la acción de la luz, deslustrados con dióxido de titanio. Como estabilizadores generales de poliésteres para el bloqueo del catalizador de transesterificación con objeto de termosestabilización se describen en muchas memorias de patentes ésteres neutros y ácidos, por ejemplo en la DE-AS 1 152 259 y en la DE-OS 2 154 503. Los ésteres ácidos de ácido fosfórico es decir ácidos fosfóricos solo parcialmente esterificados son ciertamente no volátiles, pero tienen

120

notables inconvenientes como agentes editivos de poliéster,
125 dado que en cuanto ácidos favorecen la formación de diéster
glicol a partir del etilenglicol. Este es indeseado como pro-
ducto secundario, ya que como diol es incorporado igualmen-
te en la molécula de poliéster e influye negativamente en
las propiedades de poliéster, por ejemplo, en el punto de
130 fusión. Además ácido fosfórico y sus ésteres ácidos, en ca-
so de procesos de producción continuos, causan sedimentos
indeseados en los reactores debido a la rápida formación de
fosfatos difícilmente solubles, y con una utilización en ex-
ceso conducen a la aglomeración del pigmento de TiO₂, si se
135 utiliza éste como agente deslustrante.

Los ésteres alcohólicos neutros del ácido fos-
fórico reaccionan ciertamente también con los iones metáli-
cos bivalentes de los catalizadores de transesterificación,
al igual que el ácido fosfórico propiamente dicho, para for-
140 mar fosfatos metálicos difícilmente solubles, sin embargo
la velocidad de reacción de la reacción con los ésteres de
ácido fosfórico es notablemente menor, es decir menor en ór-
denes de magnitud, ya que éste no es ya una rápida reacción
de iones. Por ello en las condiciones de servicio aplicadas,
145 los ésteres neutros del género mencionado son ya claramente
volátiles, tal como se explica también en la DE-OS 2 412 216.
En caso de una estabilización a la luz de copoliésteres el
problema de la volatilidad del compuesto de estabilizador

añadido se intensifica notablemente, dado que debe añadirse
150 una cantidad esencialmente superior de un éster de ácido fos-
fórico de la que sería necesaria para la termoestabilización
exclusiva del poliéster.

Se ha hallado ahora que se obtienen todas las ven-
tajas deseadas para una estabilización a la luz de poliéster
155 res químicamente modificados, si después de la etapa de trans-
esterificación o de esterificación o durante la reacción de
policondensación para la estabilización a la luz se añaden
como compuestos oxigenados del fósforo triésteres de ácido
fosfórico, que contienen 1 ó 2 grupos alcohol con 1 - 4 áto-
160 mos de carbono así como al mismo tiempo 2 ó 1 grupos alcoholen-
glicol o polialcoholenglicol, conteniendo los grupos alcoholen-
por su parte 2 hasta 4 átomos de carbono y que los poliéster
res se deslustran con TiO_2 .

Alcoholenglicoles y polialcoholenglicolésteres con 2
165 hasta 4 átomos de carbono por cada grupo alcoholeno son por
ejemplo etilenglicol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,2-bu-
tandiol, 1,4-butandiol así como sus éteres di-, oligo- y polí-
meros. La forma de realización preferida emplea mezclas de
triésteres de ácido fosfórico, que contienen además de 1 ó 2
170 grupos alcohol inferiores grupos mono- hasta polietilenglicol
como grupos éster. Los ésteres de ácido fosfórico mixtos uti-
lizados conforme a la invención se preparan preferentemente
mediante reacción de un fosfato ácido de monoalcohol o dial

175 cohilo o de una mezcla de los mismos con un óxido de alcoholileno con 2 hasta 4 átomos de carbono según procedimientos conocidos sin emplear un disolvente o catalizador. El óxido de alcoholileno se hace reaccionar por adición a los grupos hidroxilo libres de los fosfatos de alcoholileno ácidos con formación de grupos éster 2-hidroxi-alcohílico. La reacción por adición de óxido de alcoholileno no se detiene en esta mono adición, 180 sino que mientras que la mezcla de reacción reacciona ácidamente por medio de grupos ácidos todavía libres, el óxido de alcoholileno se hace reaccionar también por adición a los grupos hidroxilo en posición final de las unidades de óxido de alcoholileno, hechas reaccionar por adición (véase Houben- 185 Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Stuttgart 1964, volumen XII/2, página 307). Con ello se forman polialcoholilenglicoléteres en forma de grupos éster de diferente longitud de cadena. Si hacia el final de la reacción disminuye intensamente la concentración de los grupos ácidos, sólo se forman 190 productos de mono adición, que pueden detectarse analíticamente mediante saponificación y determinación por cromatografía en gas en cantidades de algunos % en peso. La reacción por adición de óxido de alcoholileno se prosigue hasta el punto de 195 que la mezcla de ésteres de ácido fosfórico resultante presente un índice de acidez menor de 1, es decir que prácticamente apenas absorba todavía óxido de alcoholileno. El índice de acidez (IA) está definido como la cantidad de hidróxido de

200 potasio en mg, que se requiere para la neutralización de
1 g de sustancia (véase Römp, Chemie Lexikon, 6ª edición,
Stuttgart 1966, volumen II, columnas 2.037/8).

205 Los grupos oligo- y polialcoholglicoléter, obtenidos mediante el procedimiento preferido de preparación de los triésteres de ácido fosfórico mezclados, utilizados conforme a la invención, producen la ventaja de que el estabilizador añadido durante el proceso de policondensación de poliéster solo presenta una volatilidad muy pequeña y de esta manera el contenido de fósforo (analíticamente determinable) en el poliéster se encuentra sólo un poco por debajo
210 del calculado sobre la base de la cantidad utilizada.

Los ésteres de ácido fosfórico mixtos empleados en el procedimiento conforme a la invención como estabilizadores a la luz pueden prepararse también por vías diferentes de la descrita, que represente una forma de realización preferida.
215 Por ejemplo, los cloruros de ácido mono- o dialcoholfosfórico pueden hacerse reaccionar con glicoles o mezclas de glicoles, con adición de una amina terciaria como base para formar triésteres de ácido fosfórico. Pero, a continuación, el clorhidrato de amina resultante debe ser separado cuantitativamente,
220 ya que, de lo contrario, aparecen perturbaciones en la preparación de poliéster y se influye negativamente sobre las propiedades del poliéster. De manera similar pueden prepararse los triésteres de ácido fosfórico, mezclados, conforme a la

225 invención y descritos anteriormente, mediante reacción de oxiclорuro de fósforo, POCl_3 , con glicoles, poliglicoles o mezclas de los mismos y presencia simultánea de alcoholes - o también en una etapa de reacción subsiguiente - con presencia simultánea de una base como aceptador de cloruro de hidrógeno (véase patente japonesa 64 30 154; C.A. 62, 11737a).

230 Otra posibilidad de su preparación consiste en una reacción de transesterificación de un fosfato de trialcohol inferior con glicoles. Esta reacción se efectúa también a temperaturas más elevadas sin un catalizador sólo parcialmente y muy lentamente con hidrólisis parcial simultánea. Por ello para una

235 reacción de transesterificación útil con alcoholes superiores o glicoles y poliglicoles se requieran catalizadores básicos (véase Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Stuttgart 1964, volumen XII/2, página 371). Para emplear triésteres de ácido fosfórico mezclados, preparados de esta manera, como estabilizadores de poliéster, los agentes aditivos básicos deben ser eliminados o separados previamente de la mezcla de reacción.

240

245 En la DE-AS 1 152 259 mencionada anteriormente, se expone como estabilizador de poliéster para la estabilización después de la transesterificación de tereftalato de dimetilo el "tris-(2-hidroxietil)-fosfato. Pero este compuesto tiene inconvenientes esenciales en caso de utilización para la estabilización a la luz de poliésteres modificados. Ya

que posee tres grupos hidroxilo primarios en posición final,
250 puede reaccionar en el proceso de policondensación como com-
puesto trifuncional y ser incorporado en el poliéster como
punto de ramificación o de reticulación (véase M.C. St. Cyr,
SPE Transactions 1, No 1, 47-51 (1961)). Como se sabe, esto
conduce, según la cantidad de compuesto trifuncional añadido,
255 a poliésteres modificados con propiedades claramente modifi-
cadas, por ejemplo con una viscosidad de fusión elevada, pe-
queña resistencia y elevada fragilidad transversal de los hi-
los, todo ello propiedades que sólo se desean en casos espe-
ciales como propiedades de poliéster. Los estabilizadores uti-
260 lizados en el procedimiento conforme a la invención, son monofun-
cionales o bifuncionales en relación con los grupos hidroxi-
lo, por consiguiente pueden incorporarse en la cadena lineal
de poliéster o encontrarse como grupo final en la molécula de
poliéster. Debido a la pequeña concentración de estabilizador
265 no tiene lugar prácticamente ninguna perturbación de la reac-
ción de policondensación a causa de una interrupción de cade-
na.

En una preparación de "tris-(2-hidroxietil)-fosfá-
to" mediante reacción por adición de óxido de etileno a ácido
270 fosfórico, por las razones explicadas anteriormente, no se
puede obtener ningún compuesto puro, definido, dado que resul-
tan unidades de polietilenglicoléter de diferente longitud
de cadena como grupos éster. Con ello este estabilizador tie-

275 na frente a los ésteres mixtos el inconveniente adicional de
un contenido de fósforo notablemente menor en la molécula,
de tal manera que debería añadirse convenientemente una canti-
dad mayor de estabilizador al poliéster, si, para la consecución
del deseado efecto de estabilización, se requiera una de-
terminada concentración de fósforo en el poliéster. Con ello
280 pueden presentarse de forma más intensificada los inconvenien-
tes mencionados anteriormente del compuesto trifuncional.

 Los alcoholfosfatos ácidos empleados para la prepa-
ración de los triésteres de ácido fosfórico son preferentemen-
te fosfatos de metilo, es decir fosfatos de monometilo, fosfa-
285 to de dimetilo o también mezclas de ambos. Pero pueden emplear-
se también fosfatos de etilo, de propilo, o de butilo. Estos
fosfatos de alcohol ácidos pueden obtenerse por ejemplo median-
te reacción de un ácido polifosfórico, con determinado conte-
nido de P_2O_5 , con una determinada cantidad calculada de un alca-
290 hol con 1 hasta 4 átomos de carbono, preferentemente con meti-
l. Mediante oxidación de dialcoholfosfitos para formar fosfa-
tos de dialcohol pueden obtenerse igualmente compuestos de
partida para los triésteres mixtos de ácido fosfórico.

 Los óxidos de alcoholeno, empleados para la reacción
295 por adición a los fosfatos ácidos de alcohol, pueden ser óxi-
do de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno. Se em-
plea preferentemente óxido de etileno.

 La cantidad de estabilizador conforme a la invención

añadido para la estabilización a la luz de los copoliésteres
300 que contienen fósforo depende por una parte del tipo y canti-
dad del componente de modificación utilizado y, por la otra
del grado de deslustro del poliéster, es decir de cuanto
pigmento de TiO_2 está incorporado en el poliéster así como
de la forma cristalina del dióxido de titanio y de su modo de
305 preparación. En el caso de modificaciones químicas de polié-
ter de ácido tereftálico pueden emplearse en la práctica hasta
aproximadamente 15 % en peso de un cocomponente, referido al
poliéster terminado, para obtener poliésteres de punto sufi-
cientemente alto de fusión.

310 Los agentes deslustrantes TiO_2 se utilizan en fibras
e hilos de poliéster en cantidades de aproximadamente 0,04 has-
ta aproximadamente 2,0 % en peso. Ambos exigen naturalmente
una variación similar en la cantidad de estabilizador añadi-
da. Para el efecto de estabilización es decisiva principal-
315 mente la cantidad añadida de fósforo pentavalente. Por esta
razón hay que tomar en cuenta también el contenido de fósforo
del compuesto del estabilizador. Cuanto más alto es el conte-
nido de grupos alcohol, especialmente de grupos metilo, tan-
to más alto es el contenido de fósforo de los ésteres mixtos
320 y tanto menos estabilizador se necesita en el poliéster. Las
cantidades de estabilizador empleadas se refieren por ello al
contenido de fósforo, que se añade con ello al poliéster. Es-
te puede encontrarse en el margen de 20 ppm hasta 800 ppm de

325 fósforo, pero especialmente en el caso de la mayor parte de los fines de utilización práctica, entre 30 y 300 ppm. En tal caso los contenidos de fósforo, que proceden de los miembros de cadenas que contienen fósforo en el poliéster, no están incluidos.

330 Además del ácido tereftálico y de los compuestos que contienen fósforo, mencionados anteriormente como agentes de modificación de poliéster, pueden emplearse como glicoles polimetilenglicoles con 2 hasta 10 átomos de carbono, pero también glicoles cíclicos tales como 1,4-ciclohexanodimetanol y compuestos similares. Se prefiere etilenglicol y butilenglicol (=1,4-butandiol).

340 Las ventajas de la invención se deducen de las siguientes tablas 1 y 2. En ellas están comparadas la estabilidad a la luz de hilos de filamentos de politereftalato de etileno, a saber politereftalato de etileno (PTE) sin modificar y politereftalato de etileno modificado con diferentes cocomponentes que contienen fósforo sin y con estabilizadores a la luz

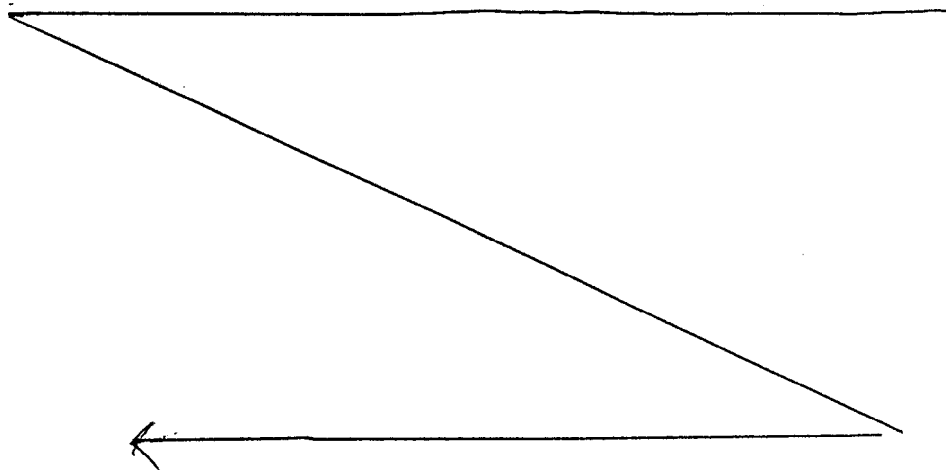


Tabla 1

Comprobación de iluminación en un aparato de ensayo de rónon

Hilce de filamento de pollester	Componente de modificación	Ti ₀ ⁽²⁾	Valores de salida	1800 horas cíclicas ⁽⁴⁾
del título diox 56 r 24	Sustancia	% en contenido	Resistencia a la rotura en gN/cm ²	ARR ⁽⁵⁾ %
345	% en peso ⁽²⁾	% en contenido	Resistencia a la rotura en gN/cm ²	ARR ⁽⁵⁾ %
1. PTE	-	-	52,9	79,8
2. PTE	-	0,30	53,4	75,2
350	3. Modif.-PTE	5	35,9	78,0
	ácido 2-Carboxi- nitril-estilico fínico (9)	-	36,1	80,2
355	4. Modif.-PTE	5	41,0	36,0
	5. Modif.-PTE	5	39,3	74,0
	+ 0,15 % en peso de éster de ácido fosfórico con 11,1 % en peso de P ₂ O ₅ (7)	0,36 0,36	31,2 29,8	45,5 67,3
360	6. Modif.-PTE	3	41,0	72,8
	ácido 2-Carboxi- nitril-estilico fínico (9)	0,04	26,8	60,1
	7. Modif.-PTE	3	37,5	75,7
	+ 0,08 % en peso de éster de ácido fosfórico con 7,2 % en peso de P ₂ O ₅ (8)	0,04	29,8	60,2

Tabla 2

365 Comprobación de iluminación en un aparato de ensayo de xénon

Hilce de filamento
de poliestar

del título dtex 56 f 24

Componente de modificación T10 (3)

Valores de partida

1500 horas cicladas (4)

Sustancia % en peso (2)

% en contenido

Resistencia a la rotura en cN/tex

Alargamiento en la rotura %

RRA % (5)

ARR % (5)

370 8. Modif.-PTE (6)

Acido 2-Carbo-
xetil-sulfonico
finico (9)

3

0,38

42,3

33,0

44,3

44,5

9. Modif.-PTE
+0,14 % en peso
de ester de acido
fosforico con 7,7 %
en peso de p (8)

3

0,38

34,8

32,7

78,7

72,4

10. Modif.-PTE
11. Modif.-PTE
+0,28 % en peso
de ester de acido
fosforico con 7,7 %
en peso de p (8)

3

3

1,3

1,3

35,4

41,2

34,6

21,9

21,5

63,9

11,0

60,3

12. Modif.-PTE

Acido etilan-
bis-sulfonico
nico (10)

3

-

33,9

31,7

71,3

54,6

13. Modif.-PTE
14. Modif.-PTE
+0,25 % en peso
de ester de acido
fosforico con 11,1 %
en peso de p (7)

3

3

0,38

0,38

31,0

35,6

26,8

22,4

32,4

68,7

8,5

59,2

385

Explicaciones con respecto a la tabla en particular.

390

Significans:

(1) La comprobación de iluminación se efectuó en un aparato de ensayo de xénon de la firma Quarzlampe GmbH, Hanau, tipo Xenotest 450, con 65 % de humedad relativa del aire y una temperatura ambiente de muestras de 30 hasta 35°C. La temperatura de las muestras propiamente dichas, es decir, la temperatura del tablero negro ascendió a aproximadamente 40°C.

395

(2) % en peso del componente de modificación este referido al contenido en el poliéster acabado.

400

(3) El pigmento de TiO_2 del tipo de anatasa incorporada en los poliésteres durante el proceso de preparación es el "Krogne 80" de la Kracca-Fitsa-GmbH, Leverkusen. Los % en peso se refieren al contenido en el poliéster terminado.

405

(4) Horas de ciclo: La iluminación se efectuó de forma cíclica (ritmo de día y noche), de tal manera que el tiempo neto de iluminación sólo ascendió a 50 % del tiempo de duración de las muestras.

410

(5) RRR significa la resistencia a la rotura residual, AAR el alargamiento en la rotura residual, a saber indicados en % referidos a la resistencia a la rotura inicial y el alargamiento en la rotura inicial.

(6) Todos los poliésteres de politereftalato de etileno (PET) fueron preparados con etilenglicol según el procedimiento

415 de transesterificación de tereftalato de dimetilo, habien-
dose añadido eventualmente el componente de modificación
que contiene fósforo después de la etapa de transesterifi-
cación.

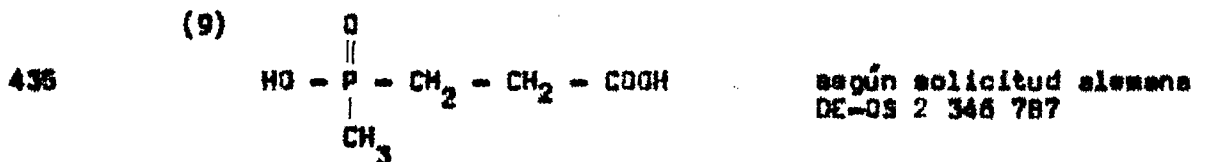
Catalizador de transesterificación: acetato de Sn(II);

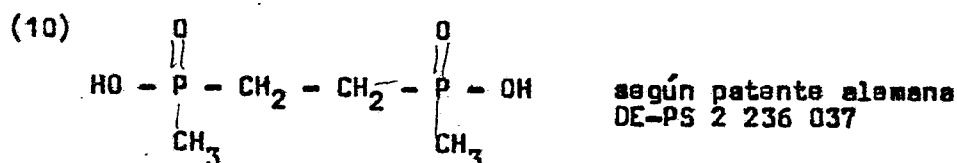
Catalizador de policondensación: SnO;

420 Termostabilizador para el bloqueo del Sn²⁺: H₃PO₃ (sólo
en el caso de los poliésteres preparados sin adición de éster
de ácido fosfórico). El éster de ácido fosfórico (7)
y (8) fueron añadidos después de la etapa de transesteri-
ficación.

425 (7) Como éster de ácido fosfórico se utilizó un producto que
se obtuvo a partir de una mezcla de fosfato de monometilo
y de dimetilo mediante reacción con óxido de etileno has-
ta un índice de acidez < 0,5 y poseía un contenido de fós-
foro de 11,1 % en peso.

430 (8) Como ésteres de ácido fosfórico fueron utilizados prodig-
tos que fueron obtenidos a partir de fosfato de monometilo,
CH₃O-P(=O)(OH)₂, mediante reacción con óxido de etileno
hasta un índice de acidez < 0,5 y poseían un contenido
de fósforo de 7,2 % en peso o 7,7 % en peso.





440

REIVINDICACIONES

445

450

455

460

1). Procedimiento para la preparación de poliésteres lineales que contienen fósforo, estabilizados a la luz, deslustrados, mediante reacción de a) ácido tereftálico ó su éster dimetílico, b) un glicol, c) un compuesto que proporciona un miembro de cadena que contiene fósforo, constituyendo este miembro de cadena hasta 15 % en peso, referido al poliéster terminado, y d) compuestos oxigenados de fósforo, caracterizado porque después de la etapa de transesterificación o de esterificación o durante la reacción de policondensación para la estabilización a la luz se añaden como compuestos oxigenados de fósforo triésteres de ácido fosfórico, que contienen 1 ó 2 grupos alcohilo con 1 hasta 4 átomos de carbono así como al mismo tiempo 2 ó 1 grupos alcohilenglicol o polialcohilenglicol, conteniendo los grupos alcohileno por su parte 2 hasta 4 átomos de carbono, y porque los poliésteres son deslustrados con TiO₂.

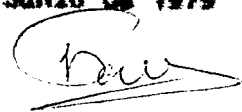
2). Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la cantidad del triéster de ácido fosfórico añadido corresponde a un contenido de fósforo, utilizado de esta manera, de 10 hasta 800 mg/kg, referido al poliéster ter

mirado.

3). "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIESTI
RES QUE CONTIENEN FOSFORO, ESTABILIZADOS A LA LUZ".

Esta memoria consta de 20 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 22 de Junio de 1979



PABLO AGUDO OBREGON