

IV.

C. NS 265 T.

360120



CO 86 00/00

P A T E N T E   D E   I N T R O D U C C I Ó N

a favor de

LA SEDA DE BARCELONA, S. A. - de nacionalidad española - con domicilio en Avda. José Antonio Primo de Rivera nº 654, BARCELONA,

por :

"Procedimiento para modificar poliésteres".

-----:000:-----

H e m o r i a   d e s c r i p t i v a .



La presente patente se refiere a un procedimiento para modificar poliésteres, especialmente para la preparación de poliésteres hilables con una baja concentración de grupos carboxílicos libres.

5 Ya es conocida la preparación de poliésteres sintéticos lineales hilables en fibras textiles, mediante un procedimiento de condensación. El ejemplo más conocido de dichos poliésteres, es el poli(tereftalato de etileno), cuyas fibras se emplean en la fabricación de tejidos y,  
10 además, cada vez tienen más importancia como elemento de refuerzo para estructuras elastómeras, tales como los neumáticos y correas trapezoidales en V. Para los neumáticos que están sujetos a cargas duras y altas velocidades, se obtienen los mejores resultados si la fibra poliéster de  
15 refuerzo tiene una baja concentración de grupos carboxílicos.

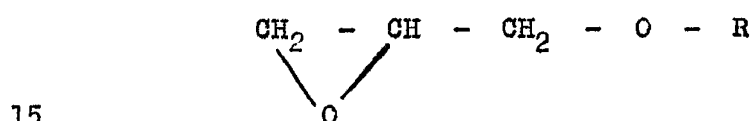
El procedimiento de la presente patente sirve para disminuir la concentración de grupos carboxílicos en un proceso normal de preparación de poliéster.

20 Tambien con el procedimiento de la presente patente se obtiene un poliéster de peso molecular elevado, con una reducida concentración de grupos carboxílicos libres que puede hilarse en fibras de elevada tenacidad. Los agentes utilizados para reducir la concentración de grupos  
25 carboxílicos libres, reaccionan de un modo rápido, fácil y adecuado con los grupos carboxílicos del poliéster fundido, sin disminución importante del peso molecular del polímero así como sin pérdida de las propiedades deseadas para el mismo.



El procedimiento de la presente patente puede intercalarse muy bien en un proceso de trabajo continuo, mediante el cual se produce el polímero continuamente y se hilan directamente las fibras, sin que tenga lugar una solidificación del polímero ni, por tanto, una nueva fusión.

Con el procedimiento de la presente patente se disminuye la concentración de grupos carboxílicos libres en el poliéster del ácido tereftálico, el cual puede hilarse por fusión de un modo fácil y adecuado. Para ello, una vez se ha terminado la polimerización se mezcla el polímero fundido con un monoepóxido fluido orgánico de alto punto de ebullición, de fórmula



en la que R representa un radical fenilo o un n-hexilo monovalente. Es evidente que la disminución de grupos carboxilo en el poliéster, depende de la cantidad añadida de epóxido. Se logra ya alguna disminución en el contenido de grupos carboxilo empleando solamente 0,1 mol de epóxido por equivalente de grupos carboxilo libres existentes en el polímero. Para obtener mejores resultados es preferible añadir de 0,5 a 5 mol de epóxido por equivalente a los grupos carboxílicos existentes en el polímero modificado. Preferentemente la cantidad de epóxido añadida debe ser menor que unos 3 mol % calculado en moléculas poliéster, debido a que podrían formarse cantidades mayores de puentes éter en el polímero en una proporción que sería perjudicial para la



conservación de la tenacidad del hilo o cable obtenido del polímero, si se utilizara este con una temperatura elevada bajo circunstancias de hidrólisis.

5 Aunque el procedimiento puede efectuarse a presión atmosférica, es preferible añadir el monoepóxido bajo presión superior a la atmosférica y mezclarlo con el poliéster fundido.

10 El monoepóxido debe dejarse reaccionar como mínimo durante 1 min., y preferentemente de 5 a 20 min., con el poliéster fundido antes de enfriarlo o hilarlo por fusión. Si se desea puede dejarse el polímero en estado fundido por un tiempo superior a los 20 min., aunque normalmente deben evitarse tiempos superiores a los 45 min. para evitar una degradación del polímero por el calor.

15 Los resultados favorables obtenidos con el procedimiento de la presente patente contrastan grandemente con los conseguidos con otras combinaciones de epóxidos bien conocidas ya utilizadas. Por ejemplo parece ser que la adición de óxido de estireno al poli(tereftalato de etileno)  
20 fundido, aumenta más bien el contenido de grupos carboxílicos en lugar de disminuirlos. Resulta lo mismo con dióxido de dipenteno. El óxido de etileno disminuye algo el contenido de carboxilo, sin embargo ha resultado muy ineficaz técnicamente. Los diepóxidos como el éter diglicídico de  
25 2,2-bis (4-hidroxifenilo) propano, producen poliésteres enlazados inadecuados para ser hilados.

Una forma de ejecución preferida del procedimiento de la presente patente para la fabricación continua de fibras de poli(tereftalato de etileno), es la siguiente :



Se alimenta continuamente tereftalato de dimetil (TDM) y etilenglicol, junto con un catalizador adecuado, a una columna de esterificación. El metanol formado como subproducto se elimina en forma de vapor y se saca continuamente tereftalato de bis-2-hidroxietilo en forma líquida. Después se transporta el monómero líquido, por zonas de alta temperatura y baja presión, en donde se separa el exceso de glicol y se forma el prepolímero. El prepolímero pasa por un reactor en donde tiene lugar la polimerización definitiva y en donde reina una temperatura de trabajo de 275-285 °C y una presión de 0,5 a 1,5 mm de mercurio, aumentando el peso molecular del polímero hasta el grado deseado. El polímero con un peso molecular elevado se saca, mediante una bomba helicoidal, de este reactor de polimerización y se transporta bajo presión por conductos calentados, directamente a un dispositivo de extrusión en donde se hilan las fibras. Según la forma de ejecución del procedimiento de la presente patente se inyecta un monoepóxido fluido de alto punto de ebullición, en la bomba helicoidal de transporte del poliéster fundido, donde se mezcla con éste empezando seguidamente la reacción con los grupos carboxílicos. La reacción entre el epóxido y los grupos carboxílicos sigue cuando el producto pasa bajo presión por los conductos calentados hacia el dispositivo de hilar, lo que puede durar de 10 a 20 min.

El procedimiento de la presente patente es especialmente apropiado para producir poliésteres de bajo contenido de carboxilo y un peso molecular muy elevado, es decir, poliésteres de viscosidad relativa superior a unos 45. Otros



procedimientos para reducir el contenido carboxílico de poliésteres con un peso molecular muy elevado, han resultado ineficaces.

El término "grupo carboxílico libre" se refiere aquí, tanto al grupo ácido no ionizado - COOH, como al grupo ionizado -COO<sup>-</sup>. La determinación de la concentración de grupos carboxílicos libres se realiza según el procedimiento descrito por Pols en "Analytical Chemistry, 26, 1614" de Octubre 1954, y se indica como el contenido carboxilo del polímero en equivalentes gramo por millón.

El término "viscosidad relativa" se refiere a la relación de la viscosidad de una disolución de un 10 % de poli(tereftalato de etileno) en una mezcla de 10 partes en peso de fenol y 7 partes en peso de 2,4,6-triclorofenol, respecto a la viscosidad de la mezcla fenol/tricloro como tal, medida en las mismas unidades a 25 °C.

El término "viscosidad intrínseca" se define generalmente como el límite de la fracción

$$\frac{\ln (r)}{c}$$

cuando c se acerca a cero, y en la que r representa la viscosidad relativa como se ha definido arriba, con la excepción de que se mide la viscosidad relativa con un número de concentraciones distintas, con el fin de extrapolar hasta una concentración cero.

Los ejemplos que siguen aclaran el procedimiento de la presente patente.



E J E M P L O 1

Se preparó de manera continua tereftalato de bis-  
2-hidroxiethyl a partir de etilenglicol y tereftalato de  
dimetilo según el procedimiento de Vodonik, añadiendo  
5 acetato de manganeso y óxido de antimonio como cataliza-  
dores. El monómero obtenido se pasó a un sistema de poli-  
merización, donde se aumentó la temperatura y se disminuyó  
la presión para la preparación del poli(tereftalato de eti-  
leno) de peso molecular elevado. En las primeras fases de  
10 la polimerización se añadió a la mezcla de polimerización  
una dispersión en glicol de bióxido de titanio, en tal can-  
tidad, que el polímero definitivo contenía una concentra-  
ción de bióxido de titanio de 0,1 %. Las últimas fases  
de la polimerización se realizaron a una temperatura de  
15 unos 280 °C y una presión de aproximadamente 1 mm de mercurio,  
utilizando el dispositivo de acabado Willey y el dispositivo  
de postacabado de Kilpatrick, con un tiempo total de permanencia  
en el dispositivo de post-acabado de aproximadamente dos horas.  
A la salida del dispositivo  
20 el polímero se impelió mediante una bomba helicoidal tipo  
Benner, a una sobrepresión de unas 140 atmósferas, a través  
de conductos calentados directamente hacia el dispositivo de hilatura.  
Se inyectaron continuamente cantidades medidas de 1,2-epóxido-3-fenoxipropano  
fundido en el extremo superior de la bomba helicoidal, en donde la  
25 sobrepresión era de aproximadamente 21 atmósferas, por lo que  
se mezcló uniformemente con el polímero mediante el funcionamiento  
de la bomba, estando en contacto con aquél cuando pasó a través  
de los conductos calentados, empleando



un tiempo de unos 15 minutos. El polímero tratado con epóxido, conducido al dispositivo de hilar, se extruyó en un gas inerte calentado a través de una placa de hilar con 192 agujeros, formándose filamentos que se enfriaron con aire refrigerado y se estiraron para obtener un hilo con un título de 1100 den. Las propiedades del hilo obtenido empleando diversas concentraciones de epóxido, se indican en la siguiente tabla. Todas las muestras de prueba tenían una viscosidad relativa de aproximadamente 50.

T A B L A 1

Muestra nº	Concentración de epóxido (mol %).	Contenido en Carboxilo (equiv./g. millón)	Pegajosidad	Alargamiento %
1	0	28	8,84	14,2
2	0,64	11,8	8,68	13,9
3	1,28	6,3	8,59	14,0
4	2,56	2,9	7,54	16,8

15

20

25

Los datos de la tabla indican claramente la disminución en concentración de grupos carboxilo libres, obtenida según el procedimiento de la presente patente.

Tales resultados se obtienen si se repite el ejemplo 1 empleando como combinación de epóxido el 1,2-epóxido-3-n-hexiloxipropano.

En una forma de ejecución preferente del procedi-



miento de la presente patente, por la cual se emplea acetato de manganeso como catalizador de la reacción de esterificación y se añade ácido fosfórico para mejorar el color del polímero definitivo, según Engle y Pohl, es preferible que la relación molar del ácido fosfórico respecto al acetato de manganeso sea superior a un 0,9. Relaciones inferiores dan como resultado un aumento de decoloración del polímero, mientras que las relaciones superiores dan lugar a una reacción eficaz del epóxido con los grupos carboxilo y por consiguiente una mayor estabilidad del polímero respecto a la hidrólisis. Relaciones preferidas son las comprendidas entre 0,9 y 2,0, aunque también pueden emplearse relaciones de hasta 2,5. Relaciones superiores a 2,5 dan como resultado una disminución de la estabilidad con respecto a la hidrólisis.

E J E M P L O 2  
=====

Se llenó un matraz de tres bocas con 500 ml de una mezcla de 0,65 mol de tereftalato de dimetilo por 1.365 mol de etilenglicol, bajo adición catalítica de acetato de manganeso y óxido de antimonio. La mezcla se calentó bajo presión atmosférica hasta terminación de la reacción de esterificación y hasta eliminación del metanol formado como subproducto. Después se disminuyó la presión en el matraz y se aumentó la temperatura, dejando transcurrir la polimerización hasta alcanzar la viscosidad deseada para el polímero fundido. Después se llevó la presión en el matraz a la atmosférica mediante nitrógeno seco y se separó una muestra del polímero fundido. En este momento se aña-



dió debajo de la superficie del polímero fundido que quedaba en el matraz, 0,015 mol de 1,2-epoxi-3-fenoxipropano, agitando y manteniendo una temperatura de 290 °C. Se continuó la agitación durante unos 5 minutos y luego se tomó una muestra de prueba del polímero tratado con epóxido. El análisis del contenido de carboxilo (equivalente por 10<sup>6</sup> gramos polímero) y de la viscosidad intrínseca de ambas muestras de polímero, dió los resultados especificados en la siguiente tabla :

10

T A B L A II

Polímero	Contenido en carboxilo	Viscosidad intrínseca
No modificado	23,2	0,57
Tratado con epóxido	6,2	0,56

15

Estos datos muestran la notable disminución de concentración de grupos carboxilo libres, obtenida mediante el procedimiento de la presente patente, sin alteración importante del peso molecular del polímero.

20

E J E M P L O 3

25

Se repitió el procedimiento general del ejemplo 2, pero empleando 0,011 mol de 1,2-epóxido-3-fenoxipropano. El análisis del polímero antes y después de añadir la combinación de epóxido, dió los resultados reseñados en la siguiente tabla :



T A B L A III

Polímero	Contenido en carboxilo	Viscosidad intrínseca
No modificado	21,0	0,67
Tratado con epóxido	8,9	0,64

5

E J E M P L O 4

10

En este ejemplo comparativo se empleó una combinación de epóxido fuera del cuadro del procedimiento de esta patente y del mismo modo que en los dos ejemplos anteriores:

Se preparó poli(tereftalato de etileno) según el procedimiento del ejemplo 2, tratándolo después con 0,013 mol de óxido de estireno y agitando 5 minutos a 295 °C. Las muestras de prueba se analizaron antes y después de añadir el óxido de estireno, en cuanto al contenido de carboxilo y la viscosidad intrínseca. Se hallaron los siguientes resultados:

20

T A B L A IV

Polímero	Contenido en carboxilo	Viscosidad intrínseca
No modificado	28,5	0,76
Tratado con óxido de estireno	37,1	0,59

25

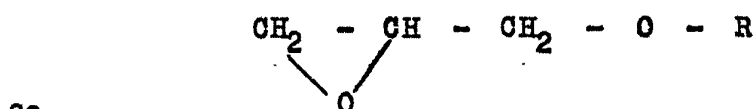


Los datos de la tabla indican que el óxido de estireno ocasiona un aumento del contenido de carboxilo en el poli(tereftalato de estileno), contrariamente a la disminución obtenida por el procedimiento de la presente patente. Un aumento semejante del contenido de carboxilo ocurrió cuando se repitió la prueba empleando 1,2-epóxido-3-isopropoxipropano.

N O T A  
-----

10 Se reivindica como objeto de la presente patente de introducción :

1. - Procedimiento para modificar poliésteres especialmente para disminuir la concentración de grupos carboxilo libre en un poliéster lineal hilable del ácido tereftálico, caracterizado porque después de la polimerización se mezcla el poliéster fundido con un mono-epóxido líquido orgánico de alto punto de ebullición, de fórmula :



en la que R representa un radical fenilo o un radical n-hexilo monovalente, hilándose a continuación.

2. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se añade una cantidad de monoepóxido que es de 0,5 a 5 mol por equivalente de grupos carboxilo existentes en el poliéster terminado antes de añadir el monoepóxido, permaneciendo la mezcla por lo menos un minuto en estado fundido.

3. - Procedimiento según la reivindicación 1, ca-



racterizado porque se emplea como monoepóxido 1,2-epóxi-  
do-3-fenoxipropano.

4. - Procedimiento según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque se emplea como monoepóxido 1,2-epóxi-  
5 do-3-n-hexiloxipropano.

5. - Procedimiento según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque se añade el monoepóxido bajo presión  
superior a la atmosférica, al poliéster fundido y se mez-  
cla con él y se hila directamente en filamentos dentro de  
10 45 minutos, sin dejar endurecer ni refundir el poliéster  
mientras tanto.

6. - Procedimiento según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque se añade una cantidad de monoepóxido  
menor aproximadamente a 3 mol %, calculada en moléculas  
15 de poliéster.

7. - Procedimiento según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque se modifica un poliéster terminado con  
una viscosidad relativa de al menos 45, calculada en una  
disolución del poliéster al 10 % y a 25 °C, en una mez-  
20 ola de 10 partes en peso de fenol y 7 partes en peso de  
2,4,6-triclorofenol.

8. - Procedimiento para modificar poliésteres.

Esta memoria consta de trece páginas, escritas  
por una sola cara.

BARCELONA, 30 OCT. 1968

P. A.

