

ms

NS 293 T (AKU 1214)



374827

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>D 01</u>
SUBCLASE <u>F</u>

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

a favor de:

LA SEDA DE BARCELONA, S.A. - de nacionalidad española -
domiciliada en Barcelona, Av. José Antonio, 654.

por:

"Procedimiento para la modificación de poliésteres hilables".

====:oOo:====

M 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 la modificación de poliésteres hilables y de manera especial a un procedimiento para reducir la concentración



de grupos carboxilo libres de un poliéster hilable, por reacción del poliéster fundido con un compuesto epóxi orgánico.

5 Cuando se hilan por fusión en hilos y fibras los poliésteres hilables obtenidos de forma usual a partir de lactonas o ácidos dicarboxílicos y dioles de los cuales el poli(tereftalato de etileno), poliéster del ácido tereftálico, es el ejemplo mejor conocido, dichos poliésteres tienen generalmente una concentración de grupos carboxilo libres de 20 o más miliequivalentes por kg de polímero.

10 Estas concentraciones elevadas hacen al polímero susceptible a la hidrólisis y sensible a la temperatura, lo que es una desventaja seria para varias aplicaciones de este polímero y de los hilos elaborados a partir del mismo. Esto es particularmente cierto para los hilos de 15 poliéster de alta viscosidad usados como refuerzo de la goma, como es el caso de los neumáticos para automóviles, correas transportadoras, etcetera.

20 Por las demandas de patente holandesas Nº 66-16775 y 67-02845 es conocida la reducción de la concentración de grupos carboxilo por reacción de los poliésteres hilables fundidos, antes de su hilatura, con un compuesto epoxi orgánico del tipo glicidilo-éter. Se ha preferido que para este fin debe usarse 1,2-epoxi-3-fenoxipropano. En dependencia con la cantidad de reactivo añadida y los tiempos 25 de reacción, que pueden variar de 10 a 20 minutos, la concentración de grupos carboxilo puede reducirse a 15 miliequivalentes o menos por kg de poliéster.

30 No obstante, se ha encontrado que la aplicación de los compuestos epoxi antes mencionados presenta varias desventajas.



En primer lugar la reactividad de estos compuestos epoxi en relación con los grupos carboxilo del polímero no es muy elevada. Ello hace sea necesario usar dichos compuestos en un exceso molar considerable y/o permitir largos
5 tiempos de reacción para alcanzar la reducción deseada, preferiblemente hasta 10 miliequivalentes o menos por kg de polímero, de la concentración de grupos carboxilo. No obstante, debido al riesgo de una degradación técnica del polímero no son aconsejables largos tiempos de reacción, y
10 la separación del exceso de compuesto epoxi implica una complicación adicional.

Además, la aplicación de compuestos éter de glicídilo lleva consigo el riesgo de la formación de puentes éter en el polímero, lo que, como es bien conocido, da lugar a una disminución de la tenacidad de los hilos obtenidos a partir de estos polímeros cuando estos hilos se exponen a una hidrólisis y/o a elevadas temperaturas, que también afectan adversamente la estabilidad del polímero a la luz.
15

Por otra parte, el uso de compuestos de éter de glicídilo conduce, usualmente, a una decoloración del polímero.
20

Con el procedimiento de la presente patente se consigue evitar los inconvenientes antes mencionados.

El procedimiento de la presente patente se caracteriza en que para el fin de reducir la concentración de grupos carboxilo se hace uso de un éster epoxi de fórmula general:
25



cabezal de hilatura (hilatura por inyección).

Según el procedimiento de la presente patente los ésteres epoxi pueden ser derivados de varios ácidos carboxílicos alifáticos, aromáticos o alifático-aromáticos. Es esencial, por supuesto, que en la fórmula antes mencionada el radical hidrocarburo R sea del tipo en que el compuesto pueda ser, de manera apropiada, finamente dividido en el polímero fundido, o disuelto en él. Particularmente en hilatura por inyección se hace uso preferente de un éster epoxi que sea líquido bajo las condiciones empleadas para la hilatura del polímero.

Dichos ésteres epoxi pueden prepararse de manera en sí conocida para dichos ésteres. El método más común es hacer reaccionar epiclorhidrina con un ácido carboxílico o una sal del mismo.

Como catalizadores pueden usarse aminas terciarias o compuestos de amonio cuaternario tales como el cloruro de amonio trimetil benzilo.

De los ésteres mono-epoxi alifáticos de acuerdo con la fórmula antes mencionada con $n=1$ son particularmente apropiados aquellos en los que R representa un grupo alkilo con una cadena ramificada y una suma total de átomos de carbono de 8 a 18. Estos ésteres epoxi son particularmente reactivos si el grupo alkilo ramificado contiene un átomo de carbono terciario que esté unido directamente al grupo carboxilo.

Se obtienen resultados particularmente favorables con ésteres epoxi de este tipo en los que R representa un grupo metilo trialkilo substituido con una suma total de 8 a 10 átomos de carbono tales como el éster epoxi del áci-



do neodecanoico (1,1 dimetil heptano ácido carboxílico 1).
Esteres epoxi de este último tipo son los que se encuentran
en el comercio bajo el nombre de "Cardura E" (producto de
Shell Oil Company).

5 De los ésteres epoxi derivados de ácidos carboxili-
cos aromáticos alifático-aromáticos de acuerdo con la fórmu-
la en que $n=1$, son apropiados generalmente los compuestos
en los que R representa un grupo fenilo, alquilfenilo o fe-
nilalkilo que puede tener o no, una cadena ramificada en el
10 radical alkilo.

En casos en los que R es un grupo fenilo substitui-
do es preferible usar un substituyente en posición orto con
respecto al grupo carboxilo. Evidentemente, R puede también
contener una pluralidad de grupos fenilo o anillos benceno
15 también condensados. Debe añadirse que, en cuanto se refie-
re a la preparación, es preferible usar grupos relativamente
simples, ejemplos de los cuales son los epoxiésteres en los
que R es benzilo (derivado del ácido fenilacético) u o-totilo
(derivado del ácido o-metilbenzoico).

20 También son apropiados los ésteres epoxi de acuerdo
con la fórmula antes mencionada en la que $n=2$, derivándose
entonces de ácidos dicarboxílicos. El cuanto al grupo R,
en estos ésteres di-epoxi deben tenerse en cuenta virtual-
mente las mismas consideraciones que en el caso de los éste-
res mono-epóxi, excepto en que ahora R representa un grupo
25 divalente. Debido a su carácter bifuncional estos ésteres
di-epóxi generalmente conducen a poliésteres que están par-
cialmente entrelazados. Ello no es recusable mientras el
grado de entrelazado o, en otras palabras, la cantidad aña-
30 dida de éster di-epóxi se mantiene lo bastante baja para que

374827

130



no ejerza una influencia adversa en las características hilables del polímero. Por lo contrario, el efecto de entrelazado de los compuestos di-epóxi puede usarse con ventaja para compensar la disminución de la viscosidad del polímero, que usualmente tiene lugar cuando el polímero se elabora por fusión. Por esto, también en casos en que se hace uso de ésteres mono-epóxi, la aplicación simultánea de un éster di-epóxi puede ser de importancia. Un éster di-epóxi muy apropiado para ser usado particularmente con los poliésteres del ácido tereftálico es, por ejemplo, un di-éster del ácido tereftálico, es decir, un compuesto de acuerdo con la fórmula antes mencionada en la que $n=2$ y R representa un grupo p-fenileno.

El procedimiento de la presente patente también se refiere a la fabricación por el procedimiento de hilatura por fusión de fibras e hilos de poliésteres en los que la concentración de grupos carboxilo libres se ha reducido por la aplicación del procedimiento de esta patente. De particular importancia es la fabricación, en relación con el procedimiento de esta patente, de hilo o cordoncillo para neumáticos, por cuanto es preferible empezar a partir de poliésteres que tengan una viscosidad relativamente elevada.

El procedimiento de la presente patente se explicará a continuación aplicado a los siguientes ejemplos.

Ejemplo I

Se fabricó de manera usual una cantidad de poli(tereftalato de etileno) corriente por transesterificación de tereftalato de dimetilo con glicol etilénico, seguido de policondensación del tereftalato diglicólico resultante



en presencia de trióxido de antimonio como catalizador. El producto de policondensación líquido se extruyó luego desde un autoclave y, después de solidificarse, se cortó en gránulos que, en estado sólido, se sometieron a una post-

5 condensación hasta que la viscosidad relativa del polímero era aproximadamente de 2.05, medida a 25°C, en una solución al 1% en peso del polímero en metacresol. Se encontró que la concentración de grupos carboxilo era de

10 12 miliequivalentes por kg. de polímero. Esta concentración se determinó por titración de una solución del polímero en una mezcla de o-cresol y cloroformo con una solución alcohólica de KOH, el punto final se determinó espectrofotométricamente usando azul de bromofenol como

indicador.

15 Se llevaron a cabo tres experimentos en cada uno de los cuales se fundió una cantidad de esos gránulos de polímero. Mediante una bomba de tornillo el polímero se alimentó a un cabezal de hilatura al objeto de ser extruído en forma de hilos que después de estirados dieron un

20 hilo de 1000 denier y 192 filamentos.

En dos experimentos se inyectó un compuesto epoxi al polímero fundido, por medio de vía a la bomba de tornillo.

25 Después de analizar los productos recién hilados se encontró que tenían las siguientes concentraciones de carboxilo y viscosidades relativas.

374827



Experimento	Aditivo	Concentración carboxilo meq/kg.	Viscosidad relativa
1	sin	20,6	1,84
2	compuesto éter epóxi (1,2-epoxi-3-fenoxipropano) 0.5% en peso	15,7	1,81
3	éster epoxi de acuerdo con el procedimiento de la pat. "Cordura E" - 0.5% en peso	8,5	1,84

Las propiedades de los hilos obtenidos en estos ex-
 10 perimentos fueron las que siguen a continuación:

Experimento	Tenacidad g/100 denier	Alargamiento a la rotura %	Modulo a 5% alargamiento g/den.	Estabilidad al calor
1	939	10,8	5,29	90%
2	913	11,8	5,21	---
3	968	9,1	4,96	94%

Tenacidad en % de la tenacidad inicial después de
 48 horas a 150°C en atmósfera húmeda.

20 Por los datos reseñados se ve que la adición de un éster epoxi según el procedimiento de la presente patente conduce a una reducción particularmente efectiva de la concentración de carboxilo y que las propiedades importantes del hilo tales como la tenacidad y la estabilidad al calor
 25 también se mejoran por dicha adición.

Calculada sobre la concentración carboxilo del control (experimento 1), 0,5% en peso de Cordura E supone una proporción de equivalente molar de aproximadamente 1:1. Para un 0,5% en peso de compuesto éter epóxido esta propor-



374827

ción es superior a 1,6:1.

Ejemplo II

5 Siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo I se preparó una cantidad de poli(twreftalato de etileno) corriente de viscosidad relativa de 2,06 y una concentración de grupos de 11,7 meq/kg de polímero.

10 Se fundieron cantidades de gránulos del polímero obtenido en una atmósfera de nitrógeno manteniéndolas a 280°C. durante 10 minutos con y sin la adición de varios compuestos epoxi. El compuesto mono-epoxi se añadió en una cantidad de 1,5625mmol y el compuesto di-epoxi en una cantidad de 0,846 mmol, calculada sobre 60 g de polímero. Calculada la concentración de carboxilo del polímero corriente de acuerdo con el experimento 4 este significó una
15 proporción de equivalente molar justamente por encima de 1,3:1 para los compuestos mono-epoxi y de aproximadamente 1,5:1 para el compuesto di-epoxi.

20 Después de enfriar y solidificar el polímero se analizó su viscosidad y concentración en carboxilo, los resultados pueden verse en la siguiente tabla:

Experimento	Aditivo	Concentración carboxilo meq/kg	Viscosidad relativa
4	sin	19,5	1,85
5	1,2-epoxi-3-fenoxi propano	10,2	1,85
6	éster epoxi-ácido benzoico	7,4	1,83
7	éster epoxi-ácido fenilacetico	5,9	1,81
8	éster epoxi-ác.orto-metil benzoico	2,04	1,84
9	éster epoxi-ác.ciclohexilcarboxilico	5,7	1,79
10	éster epoxi-ácido neodecanoico	8,7	1,85
11	éster di-epoxi-ác. tereftálico	12,3	2,01

374827



13 DIC. 1969

benzoico.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado en que n es igual a 2 y R representa un grupo p-fenileno.

5 7.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado en que se emplea un éster epoxi de acuerdo con la fórmula en la que $n=1$ en combinación con un éster epoxi de acuerdo con la fórmula en la que $n=2$.

10 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado en que el poliéster obtenido se hila directamente sin solidificación y re-fusión intermedias en la elaboración de fibras e hilos.

9.- Procedimiento para la modificación de poliésteres hilables.

15 Esta memoria consta de doce páginas escritas por una sola cara.

Barcelona, 13 DIC. 1969

P. A.