

387523

P.- 46.393

AKU 1260/IC/TL  
(Method)

387523



Memoria descriptiva

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE <u>C08</u>	<u>D01</u>
SUBCLASE <u>G</u>	<u>F</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de AKZO N.V.

entidad / ~~nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en Velperweg 76, Arnhem, Holanda

por: "METODO PARA LA MODIFICACION QUIMICA DE UN POLIESTER FORMADOR DE HEBRA , MAS EN PARTICULAR POLITEREFTALATO DE ETILENO" (Clase Internacional C08g, D01f)

9.12.70

387523



22 ENE 1970

5 La presente invención se refiere a un método para la modificación química de un poliéster formador de hebras, tratando el poliéster fundido con un compuesto orgánico insaturado capaz de reaccionar con los grupos poliéster extremos.

10 El método tiene por objeto primordial reducir la concentración de grupos carboxilo libres en el poliéster. Una realización concreta del método se dirige a mantener o incluso aumentar la viscosidad del poliéster. En relación con esto se hace referencia a la solicitud de patente holandesa nº 6.814.541, del mismo solicitante, que da una descripción de la aplicación de compuestos de epoxiéster para el fin antes mencionado.

15 Especialmente desde el punto de vista de la reactividad, se prefiere hacer uso en principio de compuestos insaturados, para el objeto buscado. Sin embargo, los compuestos antes propuestos de dicho tipo tienen inconvenientes. Para la estabilización, particularmente contra la descomposición hidrolítica, la aplicación de  
20 mono y policarbodiimidias en los poliésteres es conocida por, entre otras, las memorias descriptivas de las patentes EE.UU. nº 3.193.522 y 3.193.523. Sin embargo, los compuestos de monocarbodiimida no son muy estables, y originan decoloración del poliéster. Las bis-carbodiimidias apenas son atractivas, ya desde el punto de vista de  
25 la preparación, y, si es que son estables, padecen de reactividad insuficiente.

30 Por la memoria descriptiva de la patente belga nº 553.273 se conoce el someter los poliésteres a modificación química por cetenos y dicetenos. Los cetenos



5 sirven entonces para reducir la concentración de los grupos hidroxilos. Sin embargo, el uso de cetenos con el fin de reducir la concentración de grupos carboxilo no es muy adecuado, ya que los cetenos y los grupos carboxilo reaccionan formando anhídrido, lo que hace que el poliéster siga siendo susceptible a la hidrólisis.

Se han hallado ahora compuestos orgánicos insaturados que no presentan los inconvenientes antes mencionados, o que los presentan en mucho menor grado.

10 La invención se caracteriza porque se hace uso de un compuesto que tiene una o dos unidades estructurales - N = C = C - que reaccionan con grupos carboxílicos extremos, formando enlaces imida.

15 Por reacción con el poliéster fundido, los compuestos con una unidad estructural según la invención (monocetenimina) reducen eficazmente la concentración de grupos carboxilo libres. Los compuestos con dos unidades estructurales (bisceteniminas) ofrecen la ventaja adicional de alargar la cadena. Este es un medio excelente para  
20 evitar la disminución de la viscosidad del polímero que tiene lugar usualmente en el tratamiento en masa fundida. Dependiendo del grado en que se desee influir sobre la viscosidad, se puede hacer reaccionar el poliéster, respectivamente, con una monocetenimina, con una bis-ceteni-  
25 mina, o con una mezcla de ambas.

Además, la unidad estructural antes mencionada de las ceteniminas ha de reaccionar con un grupo carboxílico extremo, -R.COOH, para formar un producto de adición de imida, -R.CO.N - CO.CH-. La formación de dicho  
30 producto de reacción es considerada esencial. Igual que

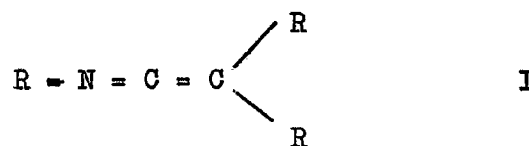
387523



los cetenos antes mencionados, las ceteniminas que reaccionan con grupos carboxílicos extremos formando un anhídrido son inadecuadas para el objeto buscado. Dicha reacción es conocida por, entre otras fuentes, J. Am. Chem. Soc. 87, 522 (1965).

El uso de aproximadamente 1 equivalente de cetenimina o menos por equivalente de grupos carboxilo presentes en el polímero es en general suficiente para obtener, en pocos minutos, una reducción drástica de la concentración de grupos carboxilo, en comparación con la de un polímero no modificado. Un método de tratamiento adecuado comprende mezclar virutas de poliéster con cetenimina en forma de polvo, seguido por fusión. El tiempo de reacción requerido es tan corto que dicha fusión no necesita durar más que la fase de fusión normal en el tratamiento de virutas de poliéster para obtener artículos con forma, más en particular el hilado de masa fundida.

Las monoceteniminas pueden ser representadas por la fórmula general:



donde R representa radicales orgánicos, preferiblemente aromáticos, iguales o diferentes. Una cetenimina simple y adecuada de este tipo es, por ejemplo, la difenilceten-N-fenilimina. Se describen métodos adecuados para preparar monoceteniminas, entre otros sitios, en J. Org. Chem. 29, 34 (1964), y en Liebigs Ann. 718, 24 (1968).



Las bis-ceteniminas pueden estar representadas por las dos fórmulas generales siguientes:



5



10

donde R representa de nuevo unos radicales orgánicos, preferiblemente aromáticos, iguales o diferentes, entendiéndose, desde luego, que la R que no está en el paréntesis es un radical divalente.

15

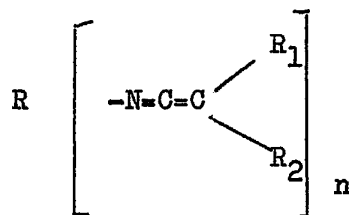
Los métodos de preparación de las bis-ceteniminas son los mismos indicados para las mono-ceteniminas en las publicaciones antes mencionadas. En el caso de la fórmula II, el material de partida puede ser una amida ácida de un ácido monocarboxílico y una diamina o diisocianato; en el caso de la fórmula III se puede hacer uso de una amida ácida de un ácido dicarboxílico y una monoamina o monoisocianato.

20

Especialmente desde el punto de vista de la preparación, se prefieren usar las bisceteniminas según la fórmula II.

25

Así, en combinación con las ceteniminas de fórmula I, son particularmente útiles para trabajar según el método de la invención los compuestos que tienen la fórmula general:



30

387523



donde  $R_1$  y  $R_2$  son radicales alifáticos o aromáticos iguales o diferentes, y R es arilo o alcoholilo si  $n = 1$ , y arileno o alcoholeno si  $n = 2$ . En particular, las difenilceteniminas han resultado ser satisfactorias.

5                   La invención se refiere también a la manufactura de fibras y hebras por hilado de masa fundida de poliésteres modificados con las presentes ceteniminas, así como a las fibras y hebras así obtenidas, más en particular a hilo para cubiertas de neumáticos manufacturado con ellas.

10                   La invención se describirá más en los siguientes ejemplos, a los cuales, sin embargo, no está limitada.

15                   Ejemplo

Polímero normal

                  Se fabrican de la manera usual un cierto número de politereftalatos de etileno normales, por transesterificación de tereftalato de dimetilo con etilén-glicol, seguida por policondensación del producto de intercambio de éster. La masa fundida de polímero es extruída y, tras solidificación, es cortada en virutas. Si se desea, se puede elevar la viscosidad sometiendo el polímero a post-condensación.

25                   El polímero normal es analizado para determinar su viscosidad relativa (medida a 25°C en una solución del polímero al 1% en peso en m-cresol) y la concentración de grupos carboxilo libres. Esta concentración se determina por titulación de una solución del

30                   polímero en una mezcla de o-cresol y cloroformo con una



solución alcohólica de KOH, determinándose el punto final espectrofotométricamente, usando azul de bromofenol como indicador.

	<u>Concentración de carboxilo, meq/kg</u>	<u>Viscosidad relativa</u>	
5			
	Polímero normal P <sub>1</sub>	11,7	2,06
	Polímero normal P <sub>2</sub>	12,9	2,06
	Polímero normal P <sub>3</sub>	13,0	1,52

#### 10 Ceteniminas

Se sintetizan diferentes ceteniminas según el método descrito por Bestmann y otros, en Liebigs Ann. 718, 24 (1968), siendo los materiales de partida usados amidas N-sustituídas y trifenilfosfina, bromo y trietilamina en diclorometano.

15

Las cetenimidias usadas en los experimentos siguientes se indican de la forma siguiente:

	Difenilceten-N-fenilimina	mono
	N,N'-bis(difenilceten)-p-fenilendiimina	bis 1
20	N,N'-bis(difenilceten)-4,4'-difenilmetano-diimina	bis 2
	N,N'-bis(difenilceten)-hexametiléndiimina	bis 3

#### Experimentos de fusión

25

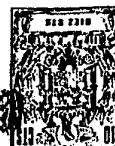
Unas virutas de polímero secas son fundidas en atmósfera de nitrógeno, seguido por adición de cetenimina y agitación durante 10 min. Después se descarga el polímero, y es analizado para determinar la concentración de carboxilo y la viscosidad relativa.

30

Para fines de comparación, otra cantidad

387523

22 ENE 1970



de virutas es sometida al mismo tratamiento, salvo en que no se añade cetenimina.

Los resultados obtenidos son relacionados en la tabla siguiente.

5

Experi- mento	Polí- mero	Aditivo			Resultados		
		Ceten- imina	meq/kg	% en peso	Concentra- ción de carboxilo, meq/kg	Viscosidad relativa	
10	1	P <sub>1</sub>	-	-	-	19,5	1,88
	2	P <sub>1</sub>	mono	20	0,53	10,9	1,86
	3	P <sub>1</sub>	mono	40	1,07	1,4	1,84
	4	P <sub>1</sub>	bis 1	20	0,46	11,0	1,93
15	5	P <sub>3</sub>	-	-	-	21,9	1,50
	6	P <sub>3</sub>	bis 1	25	0,62	5,2	1,56
	7	P <sub>3</sub>	bis 2	20	0,55	9,1	1,58
	8	P <sub>3</sub>	bis 2	40	1,10	5,4	1,59
	9	P <sub>3</sub>	bis 3	40	1,00	13,0	1,53

20

Puede verse por la tabla que las cetenimi-  
das son muy eficaces para reducir la concentración de  
carboxilos. Una ventaja adicional de las bis-ceteniminas  
es que conducen a un aumento de la viscosidad.

25

Se debe añadir que, en la producción a es-  
cala industrial, el efecto de la invención será aún más  
pronunciado que en los experimentos de fusión antes des-  
critos. El hecho es que, debido a la manera en que la  
cetenimina de estos experimentos es añadida a y mezcla-  
da con el polímero, la cetenimina es perdida parcial-

30



mente por sublimación. Y, además, la mezcla de la cetenimina con el material fundido, muy viscoso, transcurre de forma bastante pobre.

5 Experimentos de hilado

En un tambor rotatorio se seca a 160°C una cantidad de 20 kg (50 kg) de virutas de polímero, y se deja enfriar hasta 60°C (100°C), tras lo cual se añade una cantidad total de 50 g de monocetenimina (150 g de bis-1-cetenimina). Tras rotación continuada durante algunas horas, las virutas son fundidas, tras lo cual el polímero fundido es transportado mediante una bomba de tornillo hasta una instalación de hilado, para extruir en forma de hebras. Los productos hilados son analizados para determinar la concentración de carboxilo y la viscosidad relativa, y los valores hallados son comparados con aquéllos de hebras que han sido manufacturadas de la misma manera, pero sin adición de cetenimina.

15 Los resultados obtenidos se resumen en la  
20 tabla siguiente.

25	Experi- mento	Polí- mero	Aditivo			Resultados	
			Ceten- imina	meq/kg	% en peso	Concentra- ción de carboxilo, meq/kg	viscosi- dad rela- tiva
	10	P <sub>1</sub>	-	-	-	23-24	1,85
	11	P <sub>1</sub>	mono	9,3	0,25	14-15	1,83
	12	P <sub>2</sub>	-	-	-	25,0	1,82
30	13	P <sub>2</sub>	bis 1	13	0,30	13,8	2,05

387523



Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda, el 24 de Enero de 1970, bajo el número 70-01022, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

=====

10

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:

15

20

1ª.- Método para la modificación química de un poliéster formador de hebra, más en particular politereftalato de etileno, caracterizado por tratar el poliéster fundido con un compuesto que tiene una o dos unidades estructurales  $-N=C-C-$ , cuyas unidades modifican químicamente el poliéster por formación de enlaces imida con los grupos extremos carboxílicos del po

25

5-12-73

- 10 -

387523

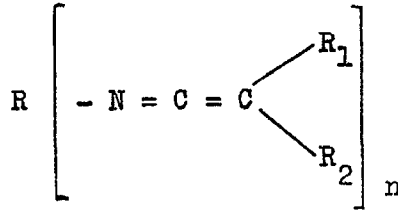


12  
1973

liéster.

2ª.- Método según la reivindicación 1ª, ca-  
racterizado porque se hace uso de un compuesto que tie-  
ne la fórmula

5



10

donde  $R_1$  y  $R_2$  son radicales alifáticos o aromáticos  
iguales o diferentes, y R es arilo o alcoholilo si  
 $n = 1$ , y arileno o alcoholileno si  $n = 2$ .

15

3ª.- Método según la reivindicación 2ª, ca-  
racterizado porque  $n = 2$ , y porque  $R_1$  y  $R_2$  son ambas  
grupos aromáticos, preferiblemente fenilo.

4ª.- Método para la modificación química de  
un poliéster formador de hebra, más en particular  
politereftalato de etileno.

20

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

5-12-73

- 11 -

387523



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

12 DIC. 1973

Madrid,

P.A.

*[Handwritten signature]*

5-12-73  
JAR.

*[Handwritten signature]*