

(11) *Número de Publicação:* PT 90051 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 5)
C08G063/66 A

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) *Data de depósito:* 1989.03.20

(30) *Prioridade:* 1988.03.18 GB 8806419

(43) *Data de publicação do pedido:*
1989.11.10

(45) *Data e BPI da concessão:*
11/93 1993.11.15

(73) *Titular(es):*

E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.
- ESTADO DE DELAWARE US

(72) *Inventor(es):*

ROBERT ALLEN HALLING US
DAVIS EMERSON LEE US
CHARLES FRANCIS PALMER, JR. US

(74) *Mandatário(s):*

ANTÓNIO LUIS LOPES VIEIRA DE SAMPAIO
RUA DE MIGUEL LUI 16 R/C 1200 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES CONTENDO POLIÉSTERES HIDROFÍLICOS MODIFICADOS

(57) *Resumo:*

[Fig.]

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 90.051

REQUERENTE: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, norte-
-americana, com sede em Wilmington, Estado
de Delaware, Estados Unidos da América

EPÍGRAFE: "Processo para a preparação de composições con-
tendo poliésteres hidrofílicos modificados"

INVENTORES: Robert Allen Halling,
Davis Emerson Lee,
Charles Francis Palmer,

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883.

Grã-Bretanha, 18 de Março de 1988, sob o N.º.: 88/06419

4

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES CONTENDO
POLIÉSTERES HIDROFÍLICOS MODIFICADOS"

ÂMBITO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a copolímeros de poliésteres hidrofílicos modificados por post-reacção de modo a conterem radicais hidrofílicos adicionais. Os copolímeros hidrofílicos modificados resultantes são úteis na medida em que conferem propriedades desejáveis a diversos filamentos e películas de natureza sintética.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Os oligómeros e os copolímeros que contêm quantidades significativas de radicais hidrofílicos são geralmente designados por oligómeros ou polímeros de poliésteres "hidrofílicos" e já são conhecidos há bastante tempo. De um modo geral contêm, por vezes em conjunto com outros componentes, segmentos derivados de glicóis de baixo peso molecular e segmentos derivados de óxidos de polietileno os quais conferem propriedades hidrofílicas ao oligómero ou ao



polímero onde estão incorporados. Podem ser preparados por condensação de misturas de diésteres, glicóis simples e éteres de polietileno-glicóis, efectuada sob aquecimento a temperaturas relativamente elevadas e sob a acção de pressões de vácuo relativamente baixas. Os subprodutos do grupo dos alcoóis e parte dos alquilenoglicóis que constituem a carga original são removidos por destilação durante o processamento. O copoliéster resultante é constituído provavelmente por segmentos de diésteres de polialquilenoglicóis e por segmentos de diésteres de polioxi-etileno dispersados aleatoriamente por toda a cadeia polimérica. Tipicamente esses copoliésteres contêm segmentos de tereftalato de polietileno e segmentos de tereftalato de polioxi-etileno devido ao preço e à disponibilidade dos monómeros e à semelhança de estrutura com os filamentos de poliésteres de grande volume.

Os copoliésteres do tipo abordado anteriormente foram descritos por McIntyre e colaboradores nas patentes norte-americanas nºs. 3 416 952, 3 557 039 e 3 619 269, descrevendo aquele autor também a introdução de vários outros tipos de componentes no poliéster por aplicação de filamentos e de películas para melhorar diversas propriedades. De modo idêntico, Reynolds na patente norte-americana nº. 3 981 807 aponta uma diversidade de copoliésteres modificados para aplicação em têxteis. Gillberg-LaForce e colaboradores, na

patente norte-americana nº. 4 569 974, descreve copolímeros hidrofílicos que contêm radicais poli-hidroxi derivados desses compostos tais como o pentaeritritol, a glicerina e os seus ésteres oligoméricos de baixo peso molecular. Gosselink e colaboradores, nas patentes norte-americanas nºs. 4 702 857, 4 711 730 e 4 713 194, descreve copoliésteres hidrofílicos preparados a partir de diésteres, dióis de baixo peso molecular e óxidos de polialquileno terminados numa extremidade com um grupo éter, para utilização como agentes de libertação no solo incorporados em composições detergentes. Na patente norte-americana nº. 4 721 580, Gosselink descreve também copoliésteres derivados de diésteres, dióis de baixo peso molecular e óxidos de polialquileno terminados numa extremidade com um sal de um ácido sulfónico, para o mesmo tipo de aplicação. Na patente europeia EP 159882 Teijin descreve filamentos de poliésteres úteis para incorporação na produção de papel, copoliésteres hidrofílicos preparados a partir de diésteres de ácido tereftálico ou isoftálico, um glicol de baixo peso molecular, um polietileno-glicol e um sal de um ácido ftálico sulfonado. A patente europeia EP 66944 da "ICI Americas" descreve copolímeros de tipo idêntico os quais podem conter também radicais de diésteres alifáticos e os quais são úteis como agentes para o tratamento de têxteis.

BREVE SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção proporciona copolímeros de poliésteres hidrofílicos modificados por post-reacção de modo a conterem radicais hidrofílicos adicionais. Essas novas composições são úteis para conferirem determinadas propriedades a filamentos sintéticos aos quais são aplicadas.

DESCRIÇÃO PORMENORIZADA DA INVENÇÃO

A presente invenção baseia-se na descoberta do facto de os copoliésteres hidrofílicos conhecidos (os quais contêm na sua estrutura simultaneamente unidades repetitivas de diéster de alquileno e de diéster de polioxietileno) ao post-reagirem quimicamente com radicais hidrofílicos adicionais proporcionarem novos copolímeros que conferem aos filamentos a que são aplicados novas propriedades ou melhoram as propriedades existentes. Os copoliésteres hidrofílicos modificados resultantes são novos devido ao facto de ser nova a sua estrutura que resulta do processo como são sintetizados. Ao prepará-los por reacções consecutivas, os radicais hidrofílicos adicionais que vão sendo introduzidos nas moléculas do copoliéster tendem a concentrar-se nas extremidades dos segmentos do copolímero modificado recentemente formado em vez de se distribuírem aleatoriamente por toda a cadeia do polímero (tal como sucederia se a sua introdução se efectuasse com os reagentes utilizados para sintetizar os copoliésteres hidrofílicos conhecidos).

Os copoliésteres hidrofílicos conhecidos da presente invenção que são utilizados como copolímeros de base para post-reacção com radicais hidrofílicos adicionais podem ser de qualquer tipo referido antes. Podem ser apenas copoliésteres simples, isto é, podem conter apenas segmentos de diésteres de polialquileno e segmentos de diésteres de polioxietileno, derivando o copoliéster de um glicol simples, óxido de polietileno e diéster. As matérias primas mais vulgares para esses copolímeros são o etileno-glicol, o tereftalato de dimetilo e os óxidos de polietileno de diversos pesos moleculares essencialmente devido ao seu custo e facilidade de obtenção. São possíveis numerosas variações dos comonomeros utilizados para a preparação desses copoliésteres hidrofílicos simples. Os outros alquileno-glicóis tais como o propileno-glicol e o butileno-glicol são adequados para substituição da totalidade ou de uma parte das moléculas de etileno-glicol, ou podem ainda ser incorporados em quantidades menores no óxido de polietileno utilizado. Os éteres simples derivados de glicóis tais como o dietileno-glicol e também os dióis cicloalifáticos tais como o 1,4-ciclo-hexano-dimetanol são também adequados como comonomeros para os copoliésteres de base. Como exemplos de outros diésteres que é possível utilizar para substituir a totalidade ou uma parte das moléculas de tereftalato de dimetilo refere-se os diésteres de diácidos alifáticos tais



como os ácidos adípico e sebácico e também os diácidos aromáticos tais como o ácido isoftálico e o ácido isoftálico sulfonado. Os copolímeros de base da presente invenção podem conter adicionalmente um ou vários componentes diferentes descritos na técnica anterior, por exemplo, um grupo ácido, um grupo alcalino, um grupo de tipo sal ionizável, um grupo anti-oxidante, um grupo que absorva a radiação ultravioleta, um grupo que confira propriedades para repelir a água, um grupo corante e grupos poliméricos que contenham uma multiplicidade de grupos hidroxí ou de grupos amido, todos eles abordados e referenciados antes por McIntyre e colaboradores. As outras referências citadas englobam também outros tipos de radicais que eventualmente é possível introduzir facultativamente no copolímero.

A proporção molar entre os segmentos de diéster de alquilenos e os segmentos de diéster de polioxietileno nos copolímeros de base da presente invenção pode eventualmente variar entre 0.5:1 e 10:1 aproximadamente. Considera-se preferível o intervalo compreendido entre 1:1 e 6:1 sendo ainda mais preferencial o intervalo compreendido entre 1:1 e 3:1. No que diz respeito a outros componentes que é habitual adicionar para proporcionarem alguns dos efeitos anteriormente descritos, se tal for o caso, a sua quantidade não ultrapassará cerca de 10% em peso sendo normalmente inferior.

Os produtos com funções de post-reagentes da presente invenção são de natureza hidrofílica. São constituídos por polióis que contêm três ou mais grupos hidroxil e por polioxietileno-glicóis. Esses polióis podem conter também outros grupos funcionais tais como, por exemplo, grupos éster e éter. Como exemplos de polióis adequados para utilização na presente invenção refere-se os polióis simples tais como a glicerina, o pentaeritritol e o sorbitol, os polióis com grupos éter de baixo peso molecular derivados de polióis simples tais como o diglicerol e os di- e tri-pentaeritritol e os polióis poliméricos tais como os acetatos de polivinilo parcialmente hidrolisados e os derivados de celulose parcialmente esterificados. Os aditivos de óxido de etileno derivados dos polióis anteriores também são adequados para utilização na presente invenção. Os glicóis de polioxietileno adequados para utilização na presente invenção podem possuir pesos moleculares variáveis aproximadamente entre 300 e 6000 consoante a aplicação visada. É preferível que esses pesos moleculares variem aproximadamente entre 600 e 3000 considerando-se mais preferenciais os pesos moleculares compreendidos entre 800 e 1600. Para além dos seus segmentos hidroxil e éter esses componentes podem conter facultativamente outros grupos funcionais tais como os grupos amino e os grupos amino quaternizados.

As quantidades de produtos com funções de post-

-reagentes que se adiciona aos copolímeros de base para os modificar pode variar consoante a aplicação visada e também com o tipo de reagente utilizado. Por exemplo, o grau de variabilidade do copolímero de base pode estar compreendido aproximadamente entre 1% e 40% em peso ou pode eventualmente ser superior. Normalmente uma proporção compreendida entre 2 e 20% em peso proporciona os efeitos desejados.

Os copoliésteres modificados, isto é, aqueles que post-reagiram com radicais hidrofílicos adicionais de acordo com a presente invenção são úteis para conferir aos filamentos sintéticos úteis propriedades superficiais. Podem ser isoladamente (por si próprios) aplicados aos filamentos ou podem ser também aplicados conjuntamente com agentes reticulantes tais como os ésteres de diésteres alifáticos ou com outros reagentes di- ou poli-funcionais reactivos.

Conforme referido antes, os copoliésteres de base da presente invenção são preparados por condensação a temperaturas relativamente elevadas e sob pressões relativamente reduzidas. De um modo geral recorre-se à utilização de temperaturas compreendidas aproximadamente entre 200 e 280°C ou eventualmente superiores e a valores de pressão que não ultrapassem 35 mm de Hg. Os alcoóis que constituem subprodutos e parte dos glicóis de baixo peso molecular que fizeram parte da carga original são removidos por destilação durante o processo de condensação. A medida

que o processo se desenrola aumenta a viscosidade do copoliéster de base. No caso de se adicionar um produto com funções de post-reagente tal como o sorbitol à mistura de reacção de condensação utilizada para a preparação do copoliéster de base obter-se-á uma massa intratável uma vez que a polifuncionalidade do sorbitol provocaria uma intensa recticulação tridimensional.

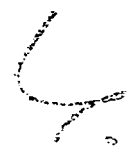
A post-reacção do copoliéster de base com radicais hidrofílicos adicionais, tal como descrito na presente invenção, efectua-se sob condições mais suaves do que as que são utilizadas na síntese do copoliéster de base. A maior dessas reacções efectua-se a temperaturas próximas de 150°C ou eventualmente superiores, à pressão atmosférica, sendo preferível utilizar temperaturas compreendidas entre 180 e 200°C. Em alguns casos, tal como sucede nas post-reacções descritas nos Exemplos 13 e 14, trabalha-se sob acção do vácuo mas as condições globais são menos rigorosas do que as que se utiliza na preparação dos copoliésteres de base. Além disso, quando se efectua a carga do composto com funções de post-reagente sobre o copolímero de base aquecido, pode eventualmente ocorrer no início uma redução de viscosidade significando isso uma redução do peso molecular médio do polímero. A medida que progride a post-reacção, a viscosidade da massa pode aumentar. Contudo, a post-reacção da presente invenção não é efectuada durante um tempo suficientemente

longo ou sob condições suficientemente rigorosas de modo a originar uma massa intratável. Admite-se que o composto com funções de post-reagente realize a clivagem do copoliéster de base nos sítios éster originando espécies de peso molecular inferior que possuem os segmentos do composto com funções de post-reagente concentrados nas extremidades das cadeias poliméricas. Este procedimento proporciona resultados diferentes daqueles que seriam obtidos se o composto com funções de post-reagente fosse adicionado à preparação original do copolímero de base pois nesse caso os segmentos ficariam aleatoriamente localizados e reticulados através da molécula do polímero produzindo uma massa intratável.

Os Exemplos a seguir descritos têm como objectivo ilustrar a presente invenção e não constituem qualquer limitação.

COPOLIÉSTER DE BASE 1

Preparou-se um copoliéster de base 1 com uma proporção molar entre os componentes tereftalato de dimetilo/éter de polietileno-glicol (pm = 1000)/etileno-glicol/pentaeritritol correspondente aproximadamente a 1.0/0.5/0.46/0.04 de acordo com a formulação a seguir indicada, utilizando-se técnicas convencionais e operando a temperaturas compreendidas aproximadamente entre 200 e 240°C e sob a acção de vácuo correspondente a uma pressão de 35 mm de Hg ou inferior:



<u>Ingredientes</u>	<u>Massa</u>
Tereftalato de dimetilo	1069
Etileno-glicol	687
Polietileno-glicol (pm 1000)	2539
Pentaeritritol	30
di-hidrato de acetato de zinco	3.5
di-hidrato de acetato de lítio	3.5

EXEMPLO 1

Introduziu-se uma quantidade de 90 g de copoliéster de base 1 no interior de um balão seco equipado com agitador, condensador, termómetro e entrada de azoto. Aqueceu-se esse copoliéster à temperatura de 150°C sob uma corrente de azoto. Depois adicionou-se uma quantidade de 2 g de sorbitol e aumentou-se a temperatura para 180°C. Agitou-se a massa de reacção a uma temperatura próxima de 180°C durante 8 horas sob uma corrente de azoto. Deixou-se o produto resultante arrefecer para a temperatura de 110°C e verteu-se em 478 g de água agitada vigorosamente contendo 9 g de um agente dispersante de tipo não iónico. Agitou-se a mistura vigorosamente durante 30 minutos. Depois homogeneizou-se para proporcionar uma dispersão fina contendo aproximadamente 15% de ingredientes activos. Diluiu-se a emulsão resultante e aplicou-se a uma carga de filamentos de poliéster verificando-se que era eficaz para lhes conferir brilho (efeito de tremulação).

EXEMPLOS 2 A 11

Por um processo idêntico submeteu-se o copoliéster de base 1 a um processo de post-reacção com as substâncias referenciadas no QUADRO 1.

* Amina de sebo predominantemente de tipo C18 submetida a reacção com 16 moles de óxido de etileno.

** Amina da gordura de côco predominantemente de tipo C12 submetida a reacção com 10 moles de óxido de etileno.

Verificou-se que os produtos dos Exemplos 2 a 11 conferem brilho (efeito de tremulação) a cargas de filamentos de poliéster e características hidrofílicas a produtos típicos à base de poliésteres.

EXEMPLO 12

Submeteu-se o copoliéster de base 1 a um processo de post-reacção com sorbitol na proporção de 2% em peso sob uma corrente de azoto durante 2 horas à temperatura de 180°C e à pressão atmosférica e depois durante 3 horas à temperatura de 180°C e a uma pressão inferior a 35 mm de Hg sob permanente corrente de azoto para proporcionar um produto fluido tratável com capacidade eficaz para proporcionar brilho (efeito de tremulação) a uma carga de filamentos de poliéster.

EXEMPLO 13

Repetiu-se o Exemplo 12 utilizando sorbitol na proporção de 6% em peso. Verificou-se que o produto resultante era eficaz para o tratamento hidrofílico de produtos típicos à base de poliéster.

EXEMPLO 14

Preparou-se o copoliéster de base 2 de modo idêntico ao copoliéster de base 1 sendo a proporção molar entre os componentes tereftalato de dimetilo/polietileno-glicol (pm = 1000)/etileno-glicol/pentaeritritol correspondente a aproximadamente 1.0/0.7/.026/0.04. O processo de post-reacção

efectuou-se com sorbitol na proporção de 2% em peso tal como descrito no Exemplo 11, proporcionando um produto que se verificou ser eficaz para conferir brilho (efeito de tremulação) a uma carga de filamentos de poliéster.

EXEMPLO 15

Preparou-se o copoliéster de base 3 de modo idêntico ao copoliéster de base 1 sendo a proporção molar entre os componentes tereftalato de dimetil/polietileno-glicol (pm = 1500)/etileno-glicol/pentaeritritol correspondente aproximadamente a 1.0/0.5/0.46/0.04. O processo de post-reacção efectuou-se com sorbitol na proporção de 2% em peso conforme descrito no Exemplo 1, para proporcionar um produto que se verificou ser eficaz para conferir brilho (efeito de tremulação) a uma carga de filamentos de poliéster.

EXEMPLO 16

Preparou-se o copoliéster de base 4 de modo idêntico ao copoliéster de base 1 sendo a proporção molar entre os componentes sebacato de dietilo/polietileno-glicol (pm = 1000)/etileno-glicol/pentaeritritol correspondente aproximadamente a 1.0/0.5/0.46/0.04. O processo de post-reacção com óxido de polietileno (pm = 1000) na proporção de 10% em peso efectuou-se conforme descrito no Exemplo 1.

REIVINDICAÇÕES

1.- Processo para a preparação de uma composição compreendendo um copoliéster hidrofílico contendo segmentos de polioxietileno-diéster e alquileno-diéster, caracterizado pelo facto de se modificar o referido copoliéster, depois de ter sido formado, por reacção com um ou mais polióis contendo três ou mais grupos hidroxil ou um ou mais polioxietileno-glicóis ou uma mistura de um ou mais desses polióis com um ou mais desses glicóis de maneira a proporcionar o copoliéster com desde cerca de 1 até cerca de 40 por cento em peso de segmentos inseridos depois da reacção, e de se incluir ainda, eventualmente, outros componentes.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de os referidos polióis conterem um ou mais outros grupos funcionais.

3.- Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo facto de os mencionados polióis conterem grupos éster.

4.- Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo facto de os referidos polióis conterem grupos éter.

5.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de os mencionados glicóis conterem um ou mais outros grupos funcionais.

6.- Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo facto de os citados polioxietileno-glicóis conterem grupos amino.

7.- Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo facto de os referidos grupos amino estarem quaternizados.

8.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o mencionado copoliéster conter entre cerca de 2 e cerca de 20 por cento em peso de segmentos inseridos depois da reacção de preparação.

9.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a proporção em moles dos citados segmentos polioxietileno:alquileno estar compreendida dentro do intervalo de cerca

de 0,5 : 1 e 10 : 1.

10.- Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo facto de a referida proporção estar compreendida dentro do intervalo de cerca de 1 : 1 e 6 : 1.

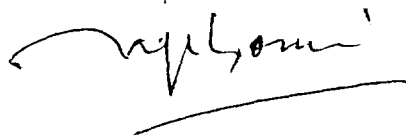
11.- Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo facto de a mencionada proporção estar compreendida dentro do intervalo de cerca de 1 : 1 e 3 : 1.

12.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o citado copoliéster hidrofílico conter segmentos de tereftalato de polietileno e segmentos de tereftalato de polioxi-etileno.

13.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o referido copoliéster hidrofílico ter sido feito reagir com sorbitol,

Lisboa, 20 de Março de 1989

O Agente Oficial da Propriedade Industrial



R E S U M O

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES CONTENDO
POLIÉSTERES HIDROFÍLICOS MODIFICADOS"

Descreve-se um processo para a preparação de uma composição contendo um copoliéster hidrofílico que inclui tanto segmentos de polioxietileno-diéster como segmentos de alquileno-diéster, caracterizado pelo facto de se modificar o referido copoliéster, depois de ter sido preparado, com um ou mais polióis contendo três ou mais grupos hidroxil ou um ou mais glicóis ou uma mistura de um ou mais desses polióis com um ou mais desses glicóis, e de se incluir eventualmente outros componentes. Os copoliésteres podem ser usados no tratamento de fibras e de películas.

Lisboa, 20 de Março de 1989

O Agente Oficial do Procedimento Nacional

