(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 303 825**

(51) Int. Cl.:
C08G 63/78 (2006.01)
C08G 63/82 (2006.01)
D06P 3/52 (2006.01)
D01F 6/62 (2006.01)
D01F 6/84 (2006.01)
D01F 6/92 (2006.01)
C08G 63/688 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Número de solicitud europea: **01129585 .4**
(86) Fecha de presentación : **12.12.2001**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1217024**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **26.06.2002**

(54) Título: **Procedimiento para la preparación de resinas de poliéster hilables y teñibles.**

(30) Prioridad: **21.12.2000 IT MI00A2773**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.09.2008

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.09.2008

(73) Titular/es: **Simpe S.p.A.**
Contrada Pagliarone
80011 Acerra-Napoli, IT

(72) Inventor/es: **Bisbiglia, Maria;**
Contessa, Socrate y
Francalanci, Franco

(74) Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de resinas de poliéster hilables y teñibles.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de resinas de poliéster hilables y teñibles.

Más particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de resinas de poliéster hilables y teñibles modificadas por medio de comonómeros que soportan grupos aniónicos.

Incluso más particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de poli(tereftalato de butileno) hilable y teñible y a su utilización en la preparación de fibras y materiales textiles.

El poli(tereftalato de butileno) (PBT) es una de las principales resinas de poliéster cristalinas termoplásticas utilizadas por la industria de transformación para producir artículos moldeados para su utilización en las industrias eléctrica y del automóvil, o para producir fibras utilizadas principalmente en la industria textil. En particular, el PBT se utiliza ampliamente en la producción de fibras para materiales textiles elásticos, ya que la alta recuperación elástica del propio hilo obtenido de este material, garantiza la utilización cómoda y la buena estabilidad dimensional.

Los polímeros textiles a base de poliéster se someten tradicionalmente, una vez transformados en hilos o fibras cortadas, a un procedimiento de tinción que utiliza tintes dispersos dentro de la fibra. El procedimiento de tinción implica introducir el pigmento dentro de la matriz polimérica por medio de vehículos, que consisten generalmente en productos tóxicos, o mediante la utilización de altas temperaturas y altas presiones, con un consecuente consumo de energía alto. En ambos procedimientos, el tinte se aprovecha de la presencia de zonas amorfas en la matriz polimérica de la fibra donde es más fácil que se sitúe y permanezca.

Para resolver los inconvenientes anteriores y otros, tales como la imposibilidad de obtener fibras y materiales textiles con colores brillantes y/o el riesgo de la formación de roturas microscópicas en la fibra lo que podría dañar el material textil tras un cierto periodo de tiempo, se ha propuesto la utilización de tintes catiónicos, tales como ciertas sales de amonio cuaternario o ciertos compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno cuaternario, ya utilizados para las fibras acrílicas, que no requieren la utilización de vehículos, permiten la producción de fibras con colores brillantes y no dañan la fibra en la fase de tinción con la consiguiente producción de materiales textiles que presentan una mayor resistencia al desgaste.

Sin embargo, la utilización de tintes catiónicos implica la presencia de sitios de receptor en la cadena polimérica y, por tanto, su modificación durante la fase de polimerización. La solicitud de patente japonesa publicada JP 8074124 da a conocer un procedimiento para la preparación de PBT que puede dar fibras teñibles por medio de colorantes catiónicos, que comprende la polimerización del ácido tereftálico y 1,4-butanodiol con el 0,5-5% en moles de un comonómero que presenta la fórmula (I):

$$X_1 - D(SO_3M) - X_2 \qquad (I)$$

en la que X_1 y X_2, iguales o diferentes, representan grupos funcionales que pueden formar enlaces éster, D es un anillo aromático trivalente, M es un metal o grupo alquilfosfonio. La polimerización está catalizada por un derivado de titanio según las descripciones de la técnica anterior, por ejemplo, la patente francesa 1.331.923.

Sin embargo, el polímero obtenido presenta una baja resistencia a la oxidación y requiere la adición de antioxidantes seleccionados de fosfitos de fenol y/o hipofosfitos de fenol que, según la patente japonesa, se añaden ya en la fase de polimerización. La presencia de estos aditivos, también contemplada en los productos tradicionales, no sólo influye negativamente en el producto final con respecto a los costes de producción, sino que también puede producir una reducción en ciertas propiedades físico/mecánicas de las fibras y, por consiguiente, de los materiales textiles.

El solicitante ha encontrado ahora un procedimiento para la preparación de resinas de poliéster que resuelve los problemas de la técnica anterior, ya que permite que se obtengan polímeros hilables, que no sólo pueden teñirse fácilmente, sino que también presentan una resistencia intrínseca a la oxidación y, por consiguiente, no requieren ningún aditivo destinado a este fin.

Por tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar a un procedimiento para la preparación de resinas de poliéster hilables y teñibles que comprende hacer reaccionar, en razones sustancialmente equimoleculares, un alquilendiol, en el que el grupo alquileno contiene 3 ó 4 átomos de carbono, con una mezcla que contiene un derivado de ácido tereftálico y un comonómero que presenta la fórmula general (I):

$$X_1 - D(SO_3M) - X_2 \qquad (I)$$

en la que X_1 y X_2, iguales o diferentes, representan grupos éster funcionales, D es un anillo aromático trivalente, M es un metal o un grupo alquilfosfonio, en presencia de un catalizador a base de titanio que presenta la fórmula general (II):

$$(RO)_2TiL_2 \text{ (II)}$$

en la que R representa un radical (iso)alquilo C_1-C_{10} y L es una dicetona que presenta la fórmula R_2-CO-$(CHR_1)_n$-CO- en la que R_1 y R_2, iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo (iso)alquilo, arilo, alquilarilo que presenta entre 1 y 10 átomos de carbono y n es cero o es un número entero comprendido entre 1 y 4.

Según la presente invención, la resina de poliéster hilable y teñible preferida es poli(tereftalato de butileno) obtenido de un derivado de ácido tereftálico y 1,4-butanodiol. Un derivado de ácido tereftálico se refiere esencialmente a ésteres de alquilo C_1-C_4 de ácido tereftálico y, en particular, a tereftalato de dimetilo. Además, el derivado de ácido tereftálico se utiliza en una mezcla con el comonómero iónico que presenta la fórmula general (I) en cantidades tales que este último presenta una concentración que oscila desde el 0,5 hasta el 5% en moles.

Además del derivado de ácido tereftálico, el alquilendiol y el comonómero que presenta la fórmula (I), también es posible utilizar otros comonómeros, por ejemplo en una cantidad que oscila desde el 0,5 hasta el 5% en moles con respecto al total, con el fin de mejorar las propiedades físico/mecánicas de las fibras o filamentos obtenidos a partir de la resina de poliéster. En particular, es posible utilizar un modificador de cadena que presenta la fórmula (III):

$$X_1 - (CH_2)_m - X_2 \qquad \text{(III)}$$

en la que X_1 y X_2 presentan el significado especificado anteriormente y m es un número entero comprendido entre 1 y 10.

El comonómero iónico preferido según la presente invención es aquél en el que D es el radical que deriva del ácido isoftálico, X_1 y X_2 son dos unidades de CH_3COO- y M es un metal alcalino tal como sodio. Los detalles sobre la preparación de estos comonómeros están disponibles en Chemical Abstract 133(7)89275d, 129(16)202725h, 123(18) 231144z.

En el procedimiento que es el objeto de la presente invención puede utilizarse cualquier catalizador que presente la fórmula general (II), aunque se prefieren aquellos en los que R es n-butilo o i-propilo, L es acetilacetona y n es 1.

Los catalizadores que presentan la fórmula general (II) pueden prepararse por separado, y añadirse posteriormente a la mezcla de polimerización, o pueden prepararse directamente *in situ* en el medio de reacción. En este último caso, se añade un alcoholato de titanio que presenta la fórmula $Ti(OR)_4$ y una dicetona que presenta la fórmula R_2-CO-$(CHR_1)_n$-CO-R_2 a los monómeros en razones molares de alcoholato/dicetona que oscilan entre 0,5 y 5. Ya se prepare el catalizador por separado o *in situ*, se añade en cantidades tales como para presentar una concentración de titanio que oscila desde 60 hasta 300 ppm.

La polimerización del poliéster tiene lugar en dos etapas. En la primera etapa, el derivado de ácido tereftálico y el comonómero iónico, junto con el alquilendiol, se someten a una reacción de transesterificación llevada a cabo a una temperatura de 200 a 230ºC, obteniendo una mezcla de oligómeros. Esta mezcla se polimeriza entonces, operando a temperaturas comprendidos entre 240 y 260ºC y a presiones de 100 a 150 Pa. Se utiliza el mismo catalizador en ambas etapas.

Al final de la polimerización, el copolímero presenta una viscosidad intrínseca, medida a partir de disoluciones en o-clorofenol a 35ºC en concentraciones de 0,6 g por 50 ml, utilizando un viscosímetro automático Shotte-Gerate, que oscila desde 0,6 hasta 1,5 dl/g.

El copolímero modificado obtenido con el procedimiento que es el objeto de la presente invención puede hilarse según las condiciones siguientes: temperatura del polímero en la entrada del paquete de 260ºC, velocidad de hilado de 2800 m/min, para dar fibras continuas (título de hilo final de 78 dtex/36 filamentos) o fibras cortadas, con las características siguientes: título de POY (hilo preorientado) de 136 dtex, tenacidad de 15,2 cN/tex, alargamiento del 92%, encogimiento en agua caliente (H.W.S.) del 3,8%, título de DTY (hilo estirado-texturizado) de 102 dtex, tenacidad de 16,1 cN/tex, alargamiento del 22,9%, título de FDY (hilo totalmente estirado) de 81,7 dtex, tenacidad de 29,2 cN/tex, alargamiento del 10,7%, encogimiento en agua hirviendo (B.W.S.) del 12,8%. Una vez hilado, puede efectuarse un procedimiento de tinción con colores brillantes, intensos de tipo catiónico, descritos por ejemplo en la Enciclopedia de Química Industrial de Ullmann vol. A(9)73, vol. A(20)371, que no presentan equivalentes en colores dispersos. Además, el filamento del presente copolímero puede acoplarse con un filamento de un homopolímero de poliéster o con filamentos de tipo natural o sintético, para producir efectos estilísticos particulares con la utilización de baños de tinte catiónico y disperso combinados.

Se llevan a cabo la coloración y la caracterización del filamento teñido según el procedimiento descrito a continuación.

Se cargan 250 ml de una disolución acuosa de tinte catiónico, tal como verde malaquita o negro maxilon, con una concentración conocida (1 g/l), en un matraz de fondo redondo con al menos dos cuellos esmerilados, conteniendo uno un termómetro y el otro un refrigerante para evitar las variaciones en la concentración del tinte durante el hervido.

Se lleva la temperatura del baño hasta T = 50ºC y el pH = 4-4,5 con ácido acético. Se añade el hilo y se aumenta la temperatura hasta 70ºC en 20 minutos.

Manteniendo el baño a T = 70ºC, se añade un adyuvante de tinción o igualación, durante un periodo de 10 minutos, a una concentración de 2 g/l. A continuación, se eleva la temperatura del baño hasta 100ºC en 30 minutos, manteniéndose constante la agitación durante una duración de 60 minutos. Finalmente, se enfría la disolución y se efectúa un lavado a pH = 4 con un aditivo salino que elimina cualquier posible rastro de tinte en exceso que permanezca adsorbido y no unido a la fibra. La operación dura 20 minutos a T = 70ºC.

El parámetro de teñibilidad de la fibra que se mide es una constante de absorción (Ks). Este parámetro indica la capacidad de absorción de tinte máxima de una fibra dada. Está correlacionado directamente con el número de grupos ácidos disponibles. Para calcular dicho parámetro, se efectúa una lectura espectrofotométrica, a la longitud de onda correspondiente a la absorción máxima (6,18 nm para verde malaquita), de la disolución de tinción antes y después del propio procedimiento de tinción. El valor de la absorbancia se expresa en concentración trazando previamente una recta de calibración y, por consiguiente, la diferencia en la concentración representa la cantidad de tinte absorbido por la fibra. El resultado se expresa según la siguiente fórmula:

$$Ks = (Ci - Cf) - V/10 - P$$

en la que

Ci = concentración de tinte inicial

Cf = concentración de tinte final

V = volumen de disolución (ml)

P = peso de la fibra (g)

El valor de Ks corresponde a la cantidad, expresada en gramos, de tinte absorbido por 100 gramos de fibra. Conociendo el peso molecular del tinte utilizado en el procedimiento de tinción, es posible deducir el número de sitios iónicos presentes en el copolímero e implicados en la unión con el tinte.

Se proporcionan algunos ejemplos ilustrativos, pero no limitativos, para una mejor comprensión de la presente invención y para sus formas de realización.

Ejemplo 1

(Comparativo)

Se cargan 7720 g (40,1 moles) de tereftalato de dimetilo, 280 g (0,95 moles) de isoftalato de dimetilo - sulfato de sodio y 4825 g (53,6 moles) de 1,4-butanodiol en un reactor de acero de 20 litros. El reactor se calienta hasta 145ºC y se añaden 6,86 g (20,2 mmoles) de titanato de tetra-n-butilo al producto fundido. La mezcla de reacción se lleva gradualmente hasta 230ºC, permitiendo la destilación completa del metanol.

Cuando se completa la destilación, se añade el estabilizador, tal como U626 de General Electric (difosfito de bis (2,4-diterbutilfenil)pentaeritritol) en una concentración del 0,1% en peso con respecto al polímero.

Tras reducir la presión hasta 100 Pa, se eleva la temperatura hasta 255ºC y se deja que la mezcla reaccione, permitiendo que se elimine el 1,4-butanodiol en exceso. El reactor se lleva hasta presión atmosférica con nitrógeno y se extruye y se granula el polímero. El tiempo de síntesis total, comenzando desde la adición del catalizador, fue de 200 minutos. La viscosidad intrínseca del copolímero obtenido es de 0,646 dl/g. Se somete a la prueba de estabilidad termooxidativa mediante la toma de muestras a tiempos de extrusión crecientes y los resultados se indican en la tabla 1:

TABLA 1

Tiempo de extrusión (min)	V.I. (dl/g)	Col L	Col b	Yi
10	0,646	84,88	2,94	4,85
20	0,621	84,71	3,03	5,01
30	0,614	84,78	3,21	5,31
45	0,606	84,97	3,27	5,39

Los valores de Col L, Col b, Yi se obtuvieron midiendo el color distribuido por el copolímero según la escala Cielab con un colorímetro modelo BYK Gardner.

El copolímero se hiló y se tiñó con negro maxilon por medio del procedimiento descrito anteriormente, el valor de Ks demostró ser igual a 2,1.

Ejemplo 2

Se adopta el mismo procedimiento que se describió en el ejemplo 1, excepto en que se sustituye el catalizador con 7,35 g (20,2 mmoles) de Ti(acetilacetona)$_2$(isopropil)$_2$ y se elimina el aditivo U626. El tiempo de síntesis total es de 180 minutos. El polímero extruido y granulado presenta una viscosidad intrínseca de 0,659 dl/g.

La toma de muestras durante el procedimiento de extrusión corresponde a los datos analíticos indicados en la tabla 2.

TABLA 2

Tiempo de extrusión (min)	V.I. (dl/g)	Col L	Col b	Yi
10	0,659	84,51	3,15	5,22
20	0,641	84,36	3,14	5,20
30	0,619	84,95	3,27	5,40
45	0,610	85,22	3,28	5,40

El copolímero se hiló y se tiñó como en el ejemplo anterior.

El valor de Ks demostró ser igual a 2,35.

Ejemplo 3

Se adopta el mismo procedimiento que se describió en el ejemplo 2 excepto en que se añaden 177 g (1,21 moles) de ácido adípico. Este último se añade al final del proceso de transesterificación a una temperatura de 225ºC, esperando la destilación completa del agua de la reacción. El tiempo de síntesis total es de 200 minutos. El polímero extruido y granulado presenta una viscosidad intrínseca de 0,663 dl/g.

La toma de muestras durante el procedimiento de extrusión corresponde a los datos analíticos indicados en la tabla 3.

TABLA 3

Tiempo de extrusión (min)	V.I. (dl/g)	Col L	Col b	Yi
10	0,663	82,21	3,76	8,10
20	0,655	82,80	3,65	7,85
30	0,646	82,32	3,91	8,44
45	0,645	82,36	4,06	8,78

El copolímero se hiló y se tiñó como en el ejemplo anterior.

El valor de Ks demostró ser igual a 2,5.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de resinas de poliéster hilables y teñibles que presentan una viscosidad intrínseca, medida a partir de disoluciones en o-clorofenol a 35ºC en concentraciones de 0,6 g por 50 ml, por medio de un viscosímetro automático Shotte-Gerate, que oscila entre 0,6 y 1,5 dl/g, que consiste en hacer reaccionar, en razones sustancialmente equimoleculares, un alquilendiol, en el que el grupo alquileno contiene 3 ó 4 átomos de carbono, con una mezcla constituida por un derivado de ácido tereftálico y un comonómero que presenta la fórmula general (I):

$$X_1 - D(SO_3M) - X_2 \qquad (I)$$

en la que X_1 y X_2, iguales o diferentes, representan grupos éster funcionales, D es un anillo aromático trivalente, M es un metal o un grupo alquilfosfonio, en la única presencia de un catalizador a base de titanio que presenta la fórmula general (II):

$$(RO)_2TiL_2 \qquad (II)$$

en la que R representa un radical (iso)alquilo C_1-C_{10} y L es una dicetona que presenta la fórmula R_2-CO-(CHR_1)n-CO- en la que R_1 y R_2, iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo (iso) alquilo, arilo, alquilarilo que presenta entre 1 y 10 átomos de carbono y n es cero o un número entero comprendido entre 1 y 4; usándose dicho derivado de ácido tereftálico en una mezcla con el comonómero iónico que presenta la fórmula general (I) en cantidades tales que este último presenta una concentración comprendida entre 0,5 y 5% en moles; comprendiendo opcionalmente dicha mezcla de reacción otros comonómeros en una cantidad comprendida entre 0,5 y el 5% en moles con respecto al total, seleccionados de entre los que presentan la fórmula (III):

$$X_1 - (CH_2)_m - X_2 \qquad (III)$$

en la que X_1 y X_2 presentan el significado especificado anteriormente y m es un número entero comprendido entre 1 y 10.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la resina de poliéster hilable y teñible es poli(tereftalato de butileno).

3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el comonómero iónico es aquél en el que D es el radical que deriva del ácido isoftálico, X_1 y X_2 son dos unidades de CH_3COO- y M es sodio.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en el catalizador que presenta la fórmula general (II), R es n-butilo o i-propilo, L es acetilacetona y n es 1.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los catalizadores que presentan la fórmula general (II) se preparan por separado y se añaden posteriormente a la mezcla de polimerización o se preparan directamente *in situ* en el medio de reacción.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador se añade en cantidades tales como para presentar una concentración de titanio comprendida entre 60 y 300 ppm.

7. Resina de poliéster hilable y teñible que puede obtenerse mediante el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que presenta una viscosidad intrínseca, medida a partir de disoluciones en o-clorofenol a 35ºC en concentraciones de 0,6 g por 50 ml, por medio de un viscosímetro automático Shotte-Gerate, comprendida entre 0,6 y 1,5 dl/g.

8. Utilización de la resina según la reivindicación 7 en la preparación de filamentos continuos y/o fibras teñibles.

9. Filamentos continuos y/o fibras teñibles obtenidos con las resinas de poliéster según la reivindicación 7.