



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	102000900897407
Data Deposito	21/12/2000
Data Pubblicazione	21/06/2002

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
D	01	F		

Titolo

PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE DI RESINE POLIESTERE FILABILI E TINGIBILI.

Titolo: Procedimento per la preparazione di resine poliestere filabili e tingibili.

A nome: MONTEFIBRE S.p.A. con sede in Milano, via Marco d'Aviano

2.

MI 2000A002773

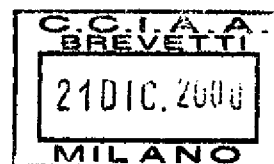
La presente invenzione riguarda un procedimento per la preparazione di resine poliestere filabili e tingibili.

Più in particolare, la presente invenzione riguarda un procedimento per la preparazione di resine poliestere filabili e tingibili modificate mediante comonomeri supportanti gruppi anionici.

Più in particolare ancora, la presente invenzione riguarda un procedimento per la preparazione di polibutilentereftalato filabile e tingibile ed il suo impiego nella preparazione di fibre e tessuti.

Il polibutilentereftalato (PBT) è una delle principali resine poliestere cristalline termoplastiche utilizzate dall'industria della trasformazione per produrre articoli stampati, da utilizzare nel settore auto ed elettrico, o per produrre fibre da utilizzare principalmente nel settore tessile. In particolare, il PBT viene largamente usato nella produzione di fibre per tessuti elastici in quanto l'elevato recupero elastico, proprio del filato ottenuto da questo materiale, assicura confort nell'indossare e buona stabilità dimensionale.

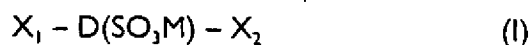
Tradizionalmente, i polimeri tessili a base poliestere sono soggetti, una volta trasformati in filo o fiocco, ad un processo di tintura che utilizza coloranti dispersi all'interno della fibra. Il processo di tintura prevede l'introduzione del pigmento all'interno della matrice polimerica



tramite carrier, costituiti generalmente da prodotti tossici, o mediante l'impiego di alte temperature ed alte pressioni, con conseguenti elevati consumi di energia. In entrambi i metodi, il colorante sfrutta la presenza di zone amorphe nella matrice polimerica della fibra dove è più facile che si collochi e permanga.

Per risolvere gli inconvenienti sopra esposti ed altri, quali l'impossibilità di ottenere fibre e tessuti con colori brillanti e/o il rischio di formazione di microlesioni nella fibra che potrebbero danneggiare nel tempo il tessuto, è stato proposto di utilizzare i coloranti cationici, come certi sali di ammonio quaternario o certi composti eterociclici contenenti azoto quaternario, già utilizzati per le fibre acriliche, che non richiedono l'uso di carrier, consentono di ottenere fibre dai colori brillanti, non danneggiano la fibra in fase di tintura con la conseguenza di fornire tessuti con maggior resistenza all'usura.

L'uso dei coloranti cationici, tuttavia, implica la presenza di siti ricettori nella catena polimerica e, quindi, una modifica della stessa durante la fase di polimerizzazione. Nella domanda di brevetto pubblicata giapponese JP 8074124 si descrive un procedimento per la preparazione di PBT in grado di dare fibre tingibili mediante coloranti cationici che comprende la polimerizzazione di acido tereftalico e 1,4-butandiolo con 0,5-5% in moli di un comonomero di formula (I):



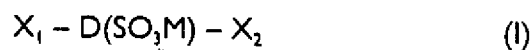
dove X_1 e X_2 , uguali o diversi tra loro, rappresentano gruppi funzionali in grado di formare legami esterei, D è un anello aromatico trivalente, M è un metallo o un gruppo alchilfosfonio. La polimerizzazione è catalizzata

da un derivato del titanio in accordo con gli insegnamenti della tecnica nota, ad esempio del brevetto francese 1.331.923.

Il polimero che si ottiene, tuttavia, presenta una bassa resistenza all'ossidazione e richiede l'aggiunta di agenti antiossidanti scelti fra i fenoli fosfiti e/o fenoli ipofosfiti che, secondo la domanda giapponese, vengono aggiunti già in fase di polimerizzazione. La presenza di questi additivi, tra l'altro contemplata anche nei prodotti tradizionali, oltre ad incidere negativamente sul prodotto finale dal punto di vista del costo di produzione potrebbe essere causa di riduzione di certe proprietà fisico/meccaniche nelle fibre e, di conseguenza, nei tessuti.

E' stato ora trovato dalla Richiedente un procedimento per la preparazione di resine poliestere che risolve i problemi della tecnica nota in quanto permette di ottenere polimeri filabili che, oltre ad essere facilmente tingibili, presentano un'intrinseca resistenza all'ossidazione e, quindi, non richiedono l'utilizzo di alcun additivo dedicato a questo scopo.

Costituisce, pertanto, oggetto della presente invenzione un procedimento per la preparazione di resine poliestere filabili e tingibili che comprende far reagire, in rapporti sostanzialmente equimolecolari, un alchilendiolo, in cui il gruppo alchilenico contiene 3 o 4 atomi di carbonio, con una miscela contenente un derivato dell'acido tereftalico ed un comonomero di formula generale (I):



dove X_1 e X_2 , uguali o diversi tra loro, rappresentano gruppi funzionali esterei, D è un anello aromatico trivalente, M è un metallo o un gruppo

alchilfosfonio, in presenza solo di un catalizzatore a base di titanio di formula generale (II):



in cui R rappresenta un radicale (iso)alchilico C_1-C_{10} e L è un dichetone di formula $R_2-CO-(CHR_1)_n-CO-$ dove R_1 e R_2 , uguale o diversi tra loro, rappresentano un atomo di idrogeno o un gruppo (iso)alchilico, arilico, alchilarilico aventi da 1 a 10 atomo di carbonio ed n vale zero o è un numero intero compreso fra 1 e 4.

Secondo la presente invenzione, la resina poliestere filabile e tingibile preferita è il polibutilentereftalato ottenuto da un derivato dell'acido tereftalico e 1,4-butandiolo. Come derivato dell'acido tereftalico si intendono essenzialmente gli esteri alchilici C_1-C_4 dell'acido tereftalico e, in particolare, il dimetiltereftalato. Inoltre, il derivato dell'acido tereftalico è utilizzato in miscela con il comonomero ionico di formula generale (I) in quantità tali che quest'ultimo abbia una concentrazione compresa fra 0,5 e 5% in moli.

Oltre al derivato dell'acido tereftalico, all'alchilendiolo e al comonomero di formula (I), è anche possibile usare altri comonomeri, ad esempio in quantità compresa fra 0,5 e 5% in moli sul totale, con l'obiettivo di migliorare le proprietà fisico/meccaniche delle fibre o dei filamenti ottenibili dalla resina poliestere. In particolare, è possibile utilizzare un modificante di catena di formula (III):



dove X_1 e X_2 hanno il significato esposto precedentemente ed m è un numero intero compreso fra 1 e 10.



Comonomero ionico preferito secondo la presente invenzione è quello in cui D è il radicale che deriva dall'acido isoftalico, X_1 e X_2 sono due unità CH_3COO^- e M è un metallo alcalino come sodio. Dettagli sulla preparazione di questi comonomeri sono disponibili su Chemical Abstract 133(7)89275d, 129(16)202725h, 123(18)231144z.

Qualsiasi catalizzatore di formula generale (II) può essere utilizzato nel procedimento oggetto della presente invenzione anche se preferiti sono quelli in cui R è n-butile o i-propile, L è acetilacetone ed n è 1.

I catalizzatori di formula generale (II) possono essere preparati a parte, e aggiunti successivamente alla miscela di polimerizzazione, oppure possono essere preparati direttamente in situ nel mezzo di reazione. In questo secondo caso, ai monomeri si aggiungono un alcolato di titanio di formula $\text{Ti}(\text{OR})_4$ ed un dichetone di formula $\text{R}_2\text{-CO-(CHR}_1)_n\text{-CO-R}_2$ in rapporti molari alcolato/dichetone compresi fra 0,5 e 5. Sia che il catalizzatore sia preparato a parte che preparato in situ, esso viene aggiunto in quantità tali da avere una concentrazione di titanio compresa fra 60 e 300 ppm.

La polimerizzazione del poliestere avviene in due stadi. Nel primo stadio il derivato dell'acido tereftalico ed il comonomero ionico, unitamente all'alchilendiolo, sono sottoposti ad una reazione di transesterificazione condotta a temperatura di 200-230°C, ottenendo una miscela di oligomeri. Tale miscela è quindi polimerizzata operando a temperature comprese fra 240 e 260°C e a pressioni di 100-150 Pa. In entrambi gli stadi si usa lo stesso catalizzatore.

Al termine della polimerizzazione, il copolimero presenta una viscosità intrinseca, misurata da soluzioni in o-clorofenolo a 35°C in concentrazioni di 0,6 g per 50 ml, mediante viscosimetro automatico Shotte-Gerate, compresa fra 0,6 e 1,5 dl/g.

Il copolimero modificato ottenuto con il procedimento oggetto della presente invenzione può essere filato secondo le seguenti condizioni: temperatura del polimero all'ingresso pack 260°C, velocità di filatura 2800 m/min, per dare fibre continue (titolo finale sul filato di 78 dtex/36 bave), o a fiocco, con le seguenti caratteristiche: titolo POY (pre-oriented-yarn) 136 dtex, tenacità 15,2 cN/tex, allungamento 92%, raccorcio in acqua calda (H.W.S.) 3,8%, titolo DTY (drawn-textured-yarn) 102 dtex, tenacità 16,1 cN/tex, allungamento 22,9%, titolo FDY (full-drawn-yarn) 81,7 dtex, tenacità 29,2 cN/tex, allungamento 10,7%, raccorcio in acqua (B.W.S.) 12,8%. Una volta filato, può seguire un procedimento di tintura con colori brillanti ed intensi di tipo cationico, descritti ad esempio in Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry vol. A(9)73, vol. A(20)371, che non hanno equivalenti nei colori dispersi. Inoltre il filamento del presente copolimero può essere abbinato con un filamento da un poliestere omopolimero o con filamenti di tipo naturale o sintetico, per produrre effetti stilistici particolari mediante l'uso di bagni di tintura dispersi e cationici combinati.

La colorazione e la caratterizzazione del filamento tinto avviene mediante il metodo di seguito descritto.

In un matraccio a sfondo sferico con almeno due colli a smeriglio, uno recante un termometro e l'altro un refrigerante per

evitare variazioni di concentrazione del colorante durante l'ebollizione, vengono introdotti 250 ml di soluzione acquosa di colorante cationico, quali verde malachite o nero maxilon, a concentrazione nota (1 g/l).

Il bagno viene portato a $T=50^{\circ}\text{C}$ ed il $\text{pH} = 4-4,5$ con acido acetico. Si aggiunge il filato e si incrementa la temperatura a 70°C in 20 min.

Tenendo il bagno a $T=70^{\circ}\text{C}$, in un tempo di 10 min si aggiunge un coadiuvante di tintura o equalizzante alla concentrazione di 2 g/l. Indi si innalza la temperatura del bagno fino a 100°C in 30 min, mantenendo costante l'agitazione per la durata di 60 min. Infine, si raffredda e si effettua un lavaggio a $\text{pH} = 4$ con un additivo salino che permette di eliminare eventuali tracce di colorante in eccesso rimasto adsorbito e non legato su fibra. Si opera per 20 min a $T=70^{\circ}\text{C}$.

Il parametro con cui si misura la tangibilità su fibra è la costante di assorbimento (K_s). Tale parametro indica il massimo potere di assorbimento di colorante di una data fibra. E' direttamente correlato al numero di gruppi acidi disponibili. Per il calcolo di tale parametro si effettua una lettura spettrofotometrica, alla lunghezza d'onda corrispondente al massimo di assorbimento (618 nm per il verde malachite), della soluzione di tintura prima e dopo il processo di tintura stesso. Il valore di assorbanza viene espresso in concentrazione effettuando preventivamente una retta di calibrazione e pertanto la differenza di concentrazione rappresenta la quantità di colorante assorbito dalla fibra. Il risultato viene espresso secondo la seguente formula:


$$K_s = (C_i - C_f) \cdot V / 10 \cdot P$$

dove

C_i = conc. iniziale del colorante

C_f = conc. finale del colorante

V = volume della soluzione (ml)

P = peso della fibra (g)

Il valore di K_s equivale alla quantità, espressa in grammi, di colorante assorbito da 100 grammi di fibra. Conoscendo il peso molecolare del colorante interessato al processo di tintura si può risalire al numero di siti ionici presenti nel copolimero ed interessati al legame con il colorante.

Allo scopo di meglio comprendere la presente invenzione e per mettere in pratica la stessa di seguito vengono riportati alcuni esempi illustrativi e non limitativi.

ESEMPIO I (Confronto)

In un reattore di acciaio da 20 litri si sono introdotti 7720 g (40,1 moli) di dimetiltereftalato, 280 g (0,95 moli) di dimetilsoftalato sodio solfato e 4825 g (53,6 moli) di 1,4-butandiolo. Si scalda fino a 145°C ed al fuso si aggiungono 6,86 g (20,2 mmoli) di tetra n-butyl titanato. La miscela di reazione viene portata, gradualmente, a 230°C consentendo la completa distillazione del metanolo.

A fine distillazione si aggiunge lo stabilizzante, quale U626 della prodotto General Electric, (bis(2,4-diter-butilfenil)pentaeritritolo difosfito) in concentrazione di 0,1 % in peso su polimero.

Dopo aver ridotto la pressione a 100 Pa, si alza la temperatura a

255°C e si lascia reagire consentendo l'allontanamento del 1,4-butandiolo in eccesso. Il reattore viene portato a pressione atmosferica con azoto ed il polimero estruso e granulato. Il tempo totale di sintesi, a partire dall'aggiunta del catalizzatore, è stato di 200 minuti. La viscosità intrinseca del copolimero ottenuto è di 0,646 dl/g. E' stato sottoposto al test di stabilità termoossidativa mediante prelevamento di campioni a tempi di estrusione crescenti ed i risultati sono riportati in tabella I :

TABELLA I

Tempo di estrusione (min)	I.V. (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

I valori Col L, Colb, Yi sono stati ottenuti misurando il colore diffuso dal copolimero secondo la scala Cielab con colorimetro modello BYK Gardner.

Il copolimero è stato filato e colorato con nero maxilon mediante procedura riportata precedentemente, il valore del Ks è risultato pari a 2,1.

ESEMPIO 2

Si procede come nell'esempio 1, salvo sostituire il catalizzatore con 7,35 g (20,2 mmol) di $\text{Ti}(\text{acetilacetone})_2(\text{isopropile})_2$ ed eliminare

l'additivo U626. Il tempo totale di sintesi è di 180 minuti. Il polimero estruso e granulato ha una viscosità intrinseca di 0,659 dl/g.

Il campionamento durante il processo di estrusione corrisponde ai dati analitici riportati in tabella 2.

TABELLA 2

Tempo di estrusione (min)	I.V. (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

Il copolimero è stato filato e colorato come nell'esempio precedente.

Il valore del Ks è risultato pari a 2,35.

ESEMPIO 3

Si procede come nell'esempio 2 salvo aggiungere 177 g (1,21 moli) di acido adipico. Quest'ultimo viene aggiunto alla fine del processo di transesterificazione alla temperatura di 225°C, attendendo la completa distillazione dell'acqua di reazione. Il tempo totale di sintesi è di 200 minuti. Il polimero estruso e granulato ha una viscosità intrinseca di 0,663 dl/g.

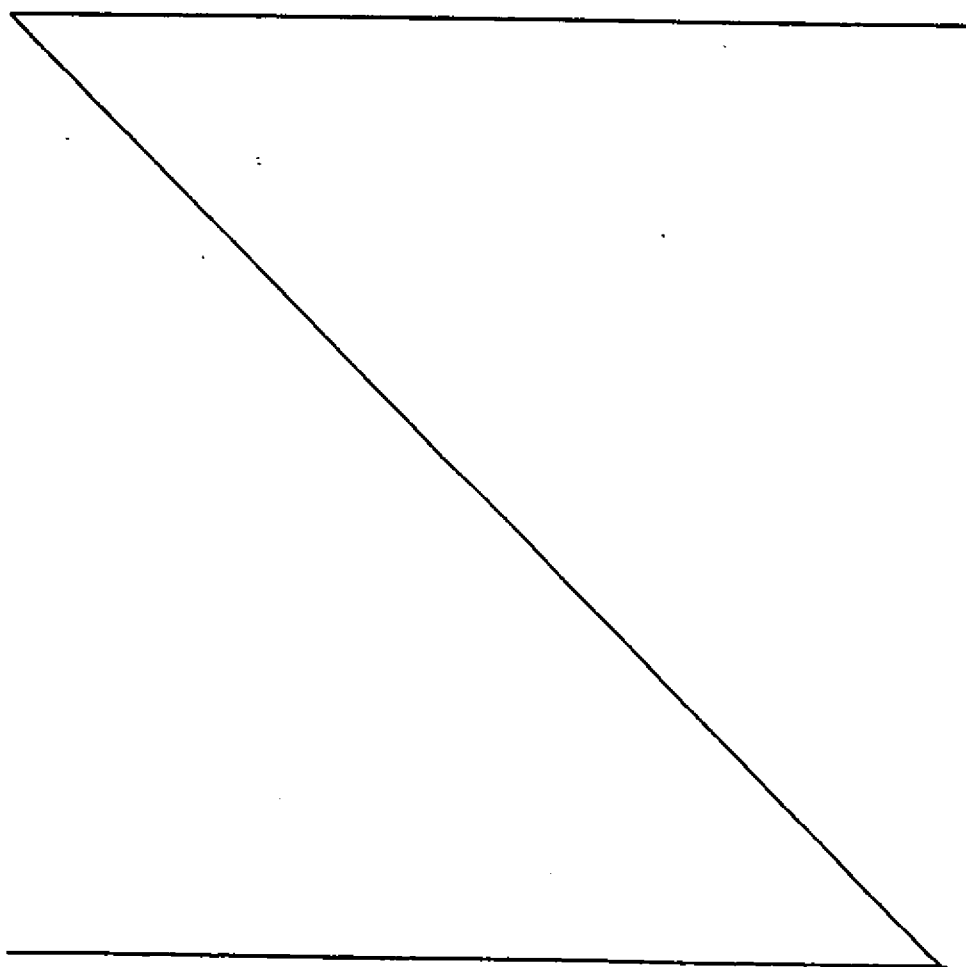
Il campionamento durante il processo di estrusione corrisponde ai dati analitici riportati in tabella 3.

TABELLA 3

Tempo di estrusione (min)	I.V. (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

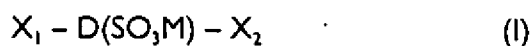
Il copolimero è stato filato e colorato come nell'esempio precedente.

Il valore del K_s è risultato pari a 2,5.



RIVENDICAZIONI

1) Procedimento per la preparazione di resine poliestere filabili e tingibili che comprende far reagire, in rapporti sostanzialmente equimolecolari, un alchilendiolo, in cui il gruppo alchilenico contiene 3 o 4 atomi di carbonio, con una miscela contenente un derivato dell'acido tereftalico ed un comonomero di formula generale (I):



dove X_1 e X_2 , uguali o diversi tra loro, rappresentano gruppi funzionali esterei, D è un anello aromatico trivalente, M è un metallo o un gruppo alchilfosfonio, in presenza solo di un catalizzatore a base di titanio di formula generale (II):



in cui R rappresenta un radicale (iso)alchilico C_1-C_{10} e L è un dichetone di formula $R_2-CO-(CHR_1)_n-CO-$ dove R_1 e R_2 , uguale o diversi tra loro, rappresentano un atomo di idrogeno o un gruppo (iso)alchilico, arilico, alchilarilico aventi da 1 a 10 atomo di carbonio ed n vale zero o è un numero intero compreso fra 1 e 4.

2) Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui la resina poliestere filabile e tingibile è il polibutilentereftalato.

3) Procedimento secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui il derivato dell'acido tereftalico è utilizzato in miscela con il comonomero ionico di formula generale (I) in quantità tali che quest'ultimo abbia una concentrazione compresa fra 0,5 e 5% in moli.

4) Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il comonomero ionico è quello in cui D è il radicale che deriva

dall'acido isoftalico, X_1 e X_2 sono due unità $\text{CH}_3\text{COO}-$ e M è sodio.

5) Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la miscela di reazione comprende altri comonomeri in quantità compresa fra 0,5 e 5% in moli sul totale.

6) Procedimento secondo la rivendicazione 5, in cui l'ulteriore comonomero è scelto fra quelli di formula (III):



dove X_1 e X_2 hanno il significato esposto precedentemente ed m è un numero intero compreso fra 1 e 10.

7) Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui nel catalizzatore di formula generale (II) R è n-butile o i-propile, L è acetilacetone ed n è 1.

8) Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui i catalizzatori di formula generale (II) sono preparati a parte e aggiunti successivamente alla miscela di polimerizzazione oppure sono preparati direttamente in situ nel mezzo di reazione.

9) Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il catalizzatore viene aggiunto in quantità tali da avere una concentrazione di titanio compresa fra 60 e 300 ppm.

10) Resina poliestere filabile e tingibile ottenibile secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti aventi una viscosità intrinseca, misurata da soluzioni in o-clorofenolo a 35°C in concentrazioni di 0,6 g per 50 ml, mediante viscosimetro automatico Shotte-Gerate, compresa fra 0,6 e 1,5 dl/g.

11) Uso della resina di rivendicazione 10 nella preparazione di filamenti continui e/o fibre tingibili.

12) Filamenti continui e/o fibre tingibili ottenibili con le resine poliestere di rivendicazione 10.

Milano, 21 DIC. 2000

GBC


Il Mandatario Dr. Marco GENNARI

