

16 DIC.



35245

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de

LA SEDA DE BARCELONA, S.A. - de nacionalidad española -
domiciliada en Avda. de José Antonio Primo de Rivera, 654
BARCELONA -

por:

"Procedimiento para dispersar uniformemente bioxido de
titanio en un material resinoso sintético"

M e m o r i a d e s c r i p t i v a

La presente invención se refiere a un procedimiento
para dispersar uniformemente bioxido de titanio en un ma-
terial resinoso sintético. De una manera especial, la pre-
sente invención se refiere a un procedimiento de prepara-
ción de una nueva suspensión de TiO_2 , apropiada para ser



336245

usada en materiales polímeros sintéticos de elevado grado de polimerización.

5 Aunque es ampliamente conocido el uso de TiO_2 como pigmento y más recientemente como catalizador, constantemente aparecen procedimientos de preparación de composi-
ciones para usar este compuesto, particularmente en poli-
ésteres. Recientemente se ha puesto atención en procedi-
mientos destinados a formar primero una suspensión de TiO_2
finamente dividido en un dispersante o vehículo portador y
10 mezclar la suspensión resultante con los reactivos o los productos resultantes de polimerización, en una fase del proceso que se presente como la mas ventajosa desde un punto de vista comercial. Hasta ahora se han encontrado dificultades en la preparación de una suspensión apropiada
15 de TiO_2 que se ajustará a las necesidades generales y que, además, mantuviera una uniformidad en su estado coloide durante considerables lapsos de tiempo, permitiendo su uso en cualquier tiempo y en cualquier fase del proceso.

Uno de los mayores problemas que se presentan, parti-
20 cularmente en la producción de hilos textiles e industriales a partir de poliésteres de elevado peso molecular, es la dificultad de dispersar TiO_2 como partículas muy pequeñas, en suspensión estable, en la totalidad del polímero líquido, manteniéndose dicha suspensión hasta que se hila
25 el hilo. Es esencial que el TiO_2 esté uniformemente disperso en forma de pequeñas partículas al objeto de evitar dificultades de hilatura. Grandes partículas de TiO_2 , por ejemplo superiores a los 5 micrones, tienden a causar obturaciones de los filtros e hileras, lo que da lugar a una de-
30 ficiente calidad de la hilatura. Durante el estiraje, los

16 DIC.



336245

filamentos que contienen partículas de gran tamaño de TiO_2 tienden a romperse, arrollándose alrededor de los dispositivos de estiraje, por lo que resulta un estiraje no uniforme. Cuando el TiO_2 se añade como agente mateante, las partículas pequeñas uniformemente dispersadas en el material polímero proporcionan un poder de cubrimiento mayor y una opacidad que las partículas mayores mal dispersas en dicho material polímero. Cuando se usa como catalizador de polimerización en la producción de poliésteres, es esencial que el catalizador esté uniformemente disperso en el material polímero para asegurar una reacción uniforme en toda la masa a polimerizar.

Generalmente el TiO_2 es difícil de dispersar en un líquido. Existe como si fuera una dispersión sólida, heterogénea y seca, en el aire. En condiciones de expedición y almacenamiento, las partículas del compuesto tienden a agruparse y unirse. Cuando se intenta una humectación inicial, el TiO_2 tiene una tendencia natural a aglomerarse. Debido a la naturaleza del material, es bien conocida la práctica de someter el TiO_2 sólido a una molienda y trituración al objeto de producir un tamaño de partícula lo más pequeño posible antes de ser introducido en el material líquido; incluso cuando es de un tamaño de partícula muy reducido, las partículas de TiO_2 tienen superficies adherentes que inducen a una agrupación y unión de las partículas para formar masas que contienen aire, las cuales están rodeadas por el líquido. Muy a menudo es necesario reducir posteriormente el tamaño de estas partículas de TiO_2 , ya sea por agitación o cizallamiento del líquido que contiene las partículas de TiO_2 .

336245

196



El TiO_2 también tiene la propiedad de absorción física selectiva para pequeñas unidades coloidales moleculares que impiden una dispersión satisfactoria. Varios tipos del pigmento TiO_2 son especialmente tratados con varios óxidos hidratados, en primer lugar alúmina, en pequeñas cantidades que alteren la afinidad del pigmento para varios medios y que cambien sus características de comportamiento.

Aunque el recubrimiento de óxido hidratado mejora las características de la dispersión de TiO_2 , la superficie del TiO_2 es fuertemente hidrófila. Por esto es deseable que en el medio dispersante esté presente algún constituyente polar para humectar las superficies de las partículas y dar lugar a una defloculación de las mismas. A este respecto, son más apropiadas las moléculas polar-no-polar. El TiO_2 no puede dispersarse bien en líquidos orgánicos sin la introducción de un agente de actividad superficial que oriente a la superficie de la partícula y separe efectivamente unas partículas de las otras. Aunque los tratamientos físicos de molturación o cizallamiento usados en la fabricación de pigmentos de TiO_2 afectan marcadamente sus características de humectación de superficie, dichos tratamientos no eliminan la necesidad de alcanzar por polaridad en el medio dispersante, una dispersión defloculada y uniforme del pigmento. La patente EE.UU. nº 3.002.942 explica el uso de jabones metálicos, o mezclas de los mismos como coadyuvantes, en la obtención de dispersiones homogéneas de partículas pigmentantes en poliésteres. Aunque el uso de dichos jabones metálicos produce una distribución homogénea del pigmento, se han encontrado algunas dificultades en combinar

336245

16 D



5 estos reactivos juntamente con los pigmentos, en el medio orgánico. Adicionalmente, dichas dispersiones no permanecen estables más allá de los amplios períodos de tiempo que se requieren algunas veces en la producción de fibras y películas.

 Es un objeto de la presente invención proporcionar un nuevo método para dispersar y suspender uniformemente partículas muy pequeñas de TiO_2 en poli (tereftalato de etileno).

10 Es otro objeto de la presente invención proporcionar una dispersión y suspensión efectiva de partículas de TiO_2 en líquidos orgánicos, por amplios períodos de tiempo y, de esta forma, superar en gran manera las desventajas de los procedimientos conocidos hasta ahora.

15 Otro objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento nuevo de dispersar TiO_2 en líquidos orgánicos.

 Otro objeto adicional de la presente patente es la producción de fibras y filamentos de poli (tereftalato de etileno) uniformemente mateado.

20 Estos y otros objetos de la presente invención aparecerán más claros en la siguiente descripción detallada y ejemplos.

 Se ha encontrado que, se alcanzan los objetos de esta invención usando, como agente de dispersión del bioxido de
25 titanio en líquidos orgánicos, particularmente poli (tereftalato de etileno), pequeñas cantidades de tripolifosfato de potasio. Sorprendentemente, se ha encontrado que en la práctica del procedimiento de la presente invención, pueden usarse de manera completamente satisfactoria pequeñas
30 cantidades de tripolifosfato de potasio para dispersar y sus-

336245

(16 D



pender uniformemente el TiO_2 en poli (tereftalato de etileno).

5 Aunque el uso de compuestos de fósforo como agentes activos de superficie en el agua es ya conocido, se ha encontrado que dichos compuestos no son satisfactorios cuando se utilizan en un líquido orgánico. Ello se cree es debido a la escasa solubilidad de los compuestos de fósforo en líquidos orgánicos. Los intentos efectuados anteriormente para utilizar distintos compuestos fosfatados han tenido poco éxito; no obstante, y sorprendentemente, cuando se utiliza tripolifosfato potásico en la forma anteriormente explicada, una dispersión muy uniforme de pequeñas partículas de TiO_2 puede suspenderse en etilenglicol y mantenerse en suspensión por amplios períodos de tiempo hasta que el glicol se usa en la preparación del polímero.

10 Para la producción de poli(tereftalato de etileno) destinado a ser usado en la fabricación de fibras y filamentos generalmente se conocen dos métodos. En el método de esterificación directa, el etilenglicol se combina directamente con el ácido tereftálico en presencia de un catalizador apropiado y la mezcla se somete a una reacción de policondensación. En el método indirecto o de dos fases, el etilenglicol se hace reaccionar con tereftalato de dimetilo en presencia de un catalizador apropiado para dar lugar a una reacción de transesterificación. El tereftalato diglicólico producido se policondensa luego en una segunda fase de reacción.

20
25
30 Mediante la práctica de la presente invención, el TiO_2 puede dispersarse uniformemente en todo el polímero en cualquier fase de ambos procesos antes de la extrusión.

336245

N 6



Se ha encontrado que es particularmente conveniente dispersar el TiO_2 en el etilénglicol.

5 Cuando se añade el TiO_2 al etilénglicol, una pequeña cantidad de tripolifosfato potásico, $K_5P_3O_{10}$, se mezcla con cierta cantidad del glicol que ha de usarse en el proceso de polimerización. Dado que el tripolifosfato potásico se disuelve muy lentamente en etilénglicol, se ha encontrado ventajoso disolver el tripolifosfato potásico en una pequeña cantidad de agua (una cantidad que pueda ser tolerada en el sistema) y luego añadir el material disuelto al etilénglicol. Después de esta adición, la cantidad deseada de TiO_2 en forma de partículas, se añade al glicol y la mezcla se somete a agitación.

15 En el método de esterificación directa para la producción de poli(tereftalato de etileno), el glicol que contiene TiO_2 uniformemente disperso en él, se combina en cualquier fase del proceso con el ácido tereftálico y se somete al proceso normal de polimerización. Si se desea emplear el método de polimerización en dos fases, el glicol que contiene TiO_2 y tripolifosfato potásico se hace reaccionar con ester dimetílico del ácido tereftálico en una reacción de transesterificación, después de la cual el tereftalato diglicólico se policondensa para producir el polímero deseado.

25 Si se desea, el TiO_2 puede añadirse durante las últimas fases de polimerización. En tal caso una pequeña cantidad de glicol conteniendo el TiO_2 dispersado puede añadirse directamente al polímero viscoso fundido obteniéndose una elevada y uniforme dispersión del producto. La suspensión TiO_2 -tripolifosfato-potásico-glicol puede 30 añadirse a la mezcla de polimerización en cualquier punto

336245 16 Dic



conveniente antes de la extrusión del polímero.

Aunque esta invención considera el empleo de TiO_2 , se comprenderá que pueden usarse otros pigmentos ya sean orgánicos o inorgánicos, capaces de resistir el medio ambiente químico y térmico del polímero al cual se añaden. Por ejemplo, el pigmento debe ser capaz de mantener su estabilidad a temperaturas de al menos $200^{\circ}C$. Entre el número de pigmentos adicionales conocidos capaces de resistir estas condiciones pueden citarse: el óxido de hierro, el dióxido de circonio, varios pigmentos de cadmio, tales como el sulfuro de cadmio, el seleniuro de cadmio, y otros como el negro carbón y varias ftalocianinas.

También pueden tratarse de acuerdo con la presente invención, copolímeros de adición, terpolímeros, interpolímeros, y polímeros de injerto del poli (tereftalato de etileno). Por otra parte, aunque en los ejemplos se especifica el uso de tripolifosfato potásico, se comprenderá que también pueden usarse otros polifosfatos de metal alcalino tal como el tripolifosfato de sodio, de litio o de cesio, los cuales actúan también como efectivos agentes de dispersión.

La invención se comprenderá mejor refiriéndose a los siguientes ejemplos específicos que explican el uso de tripolifosfato potásico como dispersante del TiO_2 en la producción de poli (tereftalato de etileno). En los ejemplos siguientes las mediciones de estabilidad de la suspensión se efectuaron como sigue: 1 litro de material diluido conteniendo bióxido de titanio disperso en él se dejó en reposo (sin agitación) durante cierto tiempo en un cilindro graduado. Los 20 cc. de la parte superior se removieron y se determinó el contenido de TiO_2 por extracción.

336245.16 DIC.



La estabilidad se expresa como por ciento de la concentración original de TiO_2 restante. Los porcentajes se expresan en peso si no se indica otra cosa.

5 EJEMPLO I.- Como un control, se preparó una dispersión de TiO_2 añadiendo 300 gr. de TiO_2 tipo rutilo (Du Pont R-990, que contiene aproximadamente 90% de TiO_2 , 6% de Al_2O_3 y 2.5% de SiO_2) a 300 ml. de etilenglicol, la mezcla se dispersó a un grado elevado de cizallamiento en un homogeneizador de laboratorio Eppenbach durante
10 30 min. La pasta altamente viscosa obtenida se diluyó con etilenglicol y con agitación continua a una concentración de un 10% de TiO_2 . Una muestra tomada para determinar microscópicamente la distribución del tamaño de partícula, indicó que un 60% de las partículas eran menores
15 de 2 micrones, un 40% tenían un tamaño de 2 a 4 micrones, y varias partículas eran superiores a los 15 micrones. Mediciones de la estabilidad de la suspensión efectuadas en una muestra del material, indicaron que la suspensión se rompe con una sedimentación completa de las partículas
20 de TiO_2 después de una hora.

EJEMPLO II.- Un polímero preparado a partir de glicol que contenía el TiO_2 dispersado del ejemplo I en una proporción de 0,07%, presentaba una distribución del tamaño de partículas en la que sólo un 30% de las partículas
25 eran inferiores a 2 micrones, un 60% estaban comprendidas entre 3 y 5 micrones y un 10% tenían un tamaño superior a 5 micrones.

EJEMPLO III.- Se preparó una dispersión de TiO_2 en etilenglicol tal como se ha explicado en el ejemplo I con
30 la excepción de que antes de dispersar el TiO_2 en etilen-



336245

glicol, se añadieron al glicol 1,5 gr. de $K_5P_3O_{10}$ disueltos en 3-4 ml. de agua. La cantidad total de $K_5P_3O_{10}$ basada en el TiO_2 fue de 0,5%. El material se diluyó a una concentración de un 10% de TiO_2 y el análisis de la distribución del tamaño de partícula mostró que un 99% de partículas de TiO_2 eran de un tamaño inferior a los 2 micrones, aproximadamente un 1% era de 2 a 3 micrones, y el tamaño de partícula mayor observado fué solo de 5 micrones. Las mediciones de estabilidad de la suspensión indicaron una estabilidad de 93% al cabo de 6 días.

EJEMPLO IV.- Una suspensión etilenglicol - TiO_2 preparada según el ejemplo III, excepto en que se usó 0,2% de tripolifosfato potásico (basado en TiO_2) se hizo reaccionar con tereftalato de dimetilo para producir un polímero que contenía 0,07% de TiO_2 . El análisis de distribución del tamaño de partícula indicó que más de un 99% de partículas de TiO_2 tenían un tamaño inferior a 1 micrón, y las partículas más grandes observadas sólo tenían 2,5 micrones.

EJEMPLO V.- Se preparó una suspensión de etilenglicol - TiO_2 según el ejemplo I. Después de la preparación se añadió un 0,2%, basado en TiO_2 , de tripolifosfato potásico disuelto en una pequeña cantidad de agua. La mezcla resultante se hizo reaccionar con tereftalato de dimetilo para producir un polímero que contenía 0,07% de TiO_2 . El análisis de la distribución del tamaño de partícula indicó que un 95% de partículas de TiO_2 tenían un tamaño inferior a 3 micrones.

EJEMPLO VI.- Se preparó una suspensión etilenglicol-

336245¹⁶ DIO



5 TiO₂ al igual que el ejemplo III, con la excepción de que se usó un TiO₂ tipo anatasa (Titanox A-MP, conteniendo 95% de TiO₂, y 3% de Al₂O₃). Un análisis de la distribución del tamaño de partícula efectuado en un 10% de la suspensión, indicó que un 98% de partículas de TiO₂ tenían un tamaño inferior a 1 micron y las partículas restantes eran inferiores a 3 micrones. Los ensayos de estabilidad de la suspensión mostraron que ésta era estable en un 95% al cabo de 10 días.

10 EJEMPLO VII.- Se preparó un polímero semimate que contenía 0,035% de TiO₂ a partir de la suspensión glicólica del ejemplo VI. Un análisis de la distribución del tamaño de partícula indicó que un 98% de las partículas de TiO₂ eran de un tamaño inferior a 2 micrones un 2% estaba comprendido entre 2 y 3 micrones, y la mayor partícula observada era de 6 micrones.

15 Se comprenderá que los anteriores ejemplos sirven para ilustrar pero no para limitar el alcance de la presente invención.

20

N O T A

=====

Se reivindica como objeto de esta patente:

25 1.- Procedimiento para dispersar uniformemente bióxido de titanio en un material resinoso sintético, especialmente en poli(tereftalato de etileno), caracterizado en que las pequeñas partículas de TiO₂ sólido se dispersan inicialmente en etilenglicol al cual se le ha incorporado una pequeña cantidad de tripolifosfato potásico.

30 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el tripolifosfato potásico se añade al

336245



glicol, en forma de solución acuosa.

3.- Procedimiento para dispersar uniformemente
bióxido de titanio en un medio orgánico, caracterizado
en que se usa como agente dispersante una pequeña canti-
5 dad de tripolifosfato potásico.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, carac-
terizado en que el medio orgánico es etilenglicol.

5.- Procedimiento según la reivindicación 3, carac-
terizado en que el medio orgánico es poli(tereftalato de
10 etileno).

6.- Procedimiento para dispersar bióxido de titanio
en poli(tereftalato de etileno) caracterizado en que pri-
mero se forma una suspensión de TiO_2 en etilenglicol usan-
do un tripolifosfato de metal alcalino y luego la suspen-
15 sión estable resultante se mezcla durante la formación
del poli (tereftalato de etileno).

7.- Procedimiento según la reivindicación 6 carac-
terizado en que el tripolifosfato potásico se añade al
etilenglicol en forma de solución acuosa.

20 8.- Procedimiento para dispersar bióxido de titanio
en un material resinoso sintético.

Esta memoria consta de doce páginas, escritas por
una sóla cara.

BARCELONA,

P. A.

16 DIC. 1966