

22 ENE. 1976

P.- 62.212

7885 -SP

MEMORIA DESCRIPTIVA

444.548

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

Inv. No. 2086

A nombre de THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY

entidad norteamericana

establecida en 1144 East Market Street, Akron, Ohio,

Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN POLIESTER UNI
FORMEMENTE PIGMENTADO"

15.1.76

- 1 -

Se conoce el agregado de agentes pigmentantes finamente divididos a poliésteres lineales de alto peso molecular utilizados en la producción de fibras, y el agente pigmentante más comúnmente utilizado es el bióxido de titanio. Se sabe también que es posible agregar estos agentes humectantes finamente divididos a tales poliésteres mediante el uso de lechadas de pigmento y glicol. Además, se sabe que posiblemente el problema individual más importante, asociado con la pigmentación de estos poliésteres utilizando lechadas de pigmento y glicol, es la incapacidad para lograr una distribución uniforme y homogénea de dichos pigmentos finamente divididos en los poliésteres a los cuales se debe pigmentar. Este problema prevalece particularmente en la pigmentación de poliésteres lineales de alto peso molecular derivados de ácidos dicarboxílicos libres y glicoles, utilizando dichas lechadas, especialmente cuando se agregan estas lechadas durante el proceso de producir el poliéster. El problema de la aglomeración de las partículas de pigmento en este caso particular, debe atribuirse a las condiciones de reacción más bien severas que existen en el momento de agregarlas al pigmento.

Se han ofrecido diversas soluciones para evitar este problema, incluyendo el uso de uno o más agentes dispersantes en combinación con la lechada de pigmento

y glicol o los reactivos formadores de éster utilizados en la producción del poliéster de alto peso molecular. También se propuso utilizar tandas maestras pigmentadas, en que el pigmento ha sido dispersado en una matriz polímera que puede o no ser la misma que el poliéster al cual se debe agregar la tanda maestra. Cuando se utiliza el procedimiento de tanda maestra, se agrega por lo general la tanda maestra al término, o cerca del mismo, del proceso de formación de poliéster, es decir al término, o cerca del mismo, de la reacción de condensación. Las desventajas de estas soluciones son de naturaleza principalmente económica. Por ejemplo, en procedimientos que utilizan lechadas de pigmento y glicol, el agregado de agentes dispersantes para evitar la aglomeración de las partículas de pigmento finamente dividido, no solo aumenta el costo del producto final sino que también cambia las propiedades del producto final. En procedimientos que involucran el uso de tandas maestras pigmentadas, la preparación de la matriz de poliéster involucra no solo gastos adicionales, sino también etapas adicionales del procedimiento.

Se ha descubierto ahora una mejora en la pigmentación de poliéster lineal de alto peso molecular derivado de ácidos dicarboxílicos libres y glicoles, utilizando una lechada de pigmento y glicol en que se agrega

la lechada durante el procedimiento de preparación de dichos poliésteres, eliminando esta mejora esencialmente la aglomeración del pigmento finamente dividido, asegurando así una dispersión uniforme y homogénea del pigmento finamente dividido en dicho poliéster sin necesidad de un agente dispersante y evitando la preparación costosa de tandas maestras pigmentadas. Por consiguiente, la presente invención provee una mejora en la pigmentación de poliésteres lineales de alto peso molecular que se preparan haciendo reaccionar una mezcla de un ácido dicarboxílico libre y un glicol de la serie $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ en que n es un entero de 2 a 10 en un solvente que consiste en poliéster fundido preformado, de alto peso molecular, derivado del mismo ácido libre y glicol como el poliéster que se está produciendo, teniendo dicho solvente un peso molecular término medio numérico de aproximadamente 300 a 2000, a una temperatura comprendida aproximadamente entre el punto de fusión de dicho solvente y aproximadamente 300°C y a una presión comprendida aproximadamente entre 1,4 y 70,3 kg/cm², destilar el agua que se forma durante la reacción a un régimen tal que la presión permanezca constante dentro de dicha gama, agregar un catalizador de polimerización de condensación, y entonces calentar y hacer reaccionar la mezcla a una temperatura comprendida aproximadamente entre 265 y 280°C a una

presión de aproximadamente 1 mm de Hg o menos, hasta que se forma un poliéster lineal de alto peso molecular que tiene una viscosidad intrínseca de por lo menos 0,4 y en que, durante el curso de la preparación del poliéster lineal de alto peso molecular, se le agrega una lechada que consiste en un agente pigmentante y el mismo glicol utilizado en la preparación del poliéster lineal, comprendiendo dicha mejora calentar dicha lechada de pigmento y glicol a una temperatura comprendida aproximadamente entre 90°C y aproximadamente 1 a 2°C por debajo del punto de ebullición del glicol, y agregar dicha lechada calentada de pigmento y glicol a la mezcla de reacción de ácido dicarboxílico libre, glicol y solvente de poliéster lineal de bajo peso molecular cuando la temperatura de dicha mezcla está comprendida aproximadamente entre 210 y 240°C y la presión está comprendida aproximadamente entre 1,4 y 4,92 kg/cm². Bajo el término "poliéster" deben considerarse incluidos aquí tanto homopolíesteres como copolíesteres. Bajo la expresión "alto peso molecular" debe entenderse aquí poliéster que tiene una viscosidad intrínseca de por lo menos 0,4 y de preferencia 0,6, según se mide en un solvente mixto de fenol y tetracloreto 60/40 a 30°C.

Se puede operar el procedimiento descrito más arriba, al cual es aplicable la mejora de la presente in-

vención, como un procedimiento por tandas o un procedimiento continuo. Al operar el procedimiento por tandas, la relación en peso entre el solvente de poliéster de bajo peso molecular preformado y la tanda total (ácido y glicol agregado) estará comprendida en la gama de aproximadamente 30/70 a 60/40. Por lo general se utilizará una relación de 50/50. En ciertas operaciones continuas, la relación puede ser tan elevada como 98/2 o más. Sin embargo, resulta especialmente ventajoso operar el procedimiento sobre una base continua. Cuando se opera el procedimiento sobre una base continua, se agrega continuamente el ácido dicarboxílico libre y el glicol al solvente de poliéster fundido preformado de bajo peso molecular, preparado a partir del mismo ácido y glicol, y se retira continuamente una cantidad de producto de prepolímero de poliéster de bajo peso molecular que es aproximadamente igual al ácido y glicol agregados. Se transfiere continuamente el prepolímero de poliéster de bajo peso molecular, que se retira continuamente, a un aparato de polimerización y se le polimeriza a una resina de alto peso molecular que se retira continuamente del recipiente de polimerización aproximadamente al mismo régimen que el prepolímero de poliéster de bajo peso molecular que se transfiere al mismo.

25 Se puede operar sobre una amplia gama de tem-

peraturas al procedimiento al cual es aplicable la mejora de la presente invención. La temperatura utilizada para la reacción de esterificación del ácido dicarboxílico con el glicol, deberá ser por lo menos tan elevada como la temperatura de fusión del solvente de poliéster fundido preformado de bajo peso molecular, pero no tan alta como para producir un considerable grado de degeneración de dicho solvente que puede dar por resultado una disminución de las propiedades deseables del producto final. Por lo tanto, la temperatura puede estar comprendida entre aproximadamente 150 y 300°C y de preferencia se opera aproximadamente entre 220 y 260°C. La temperatura utilizada en la policondensación o polimerización del producto de poliéster de bajo peso molecular, resultante de la reacción de esterificación, puede estar comprendida entre aproximadamente 260 y 290°C, aunque se puede emplear también otras temperaturas de acuerdo con la práctica conocida.

Las presiones utilizadas en la reacción de esterificación del ácido dicarboxílico con el glicol, así como las temperaturas utilizadas, pueden variar sobre una amplia gama. Por lo tanto, las presiones utilizadas en esta etapa del procedimiento pueden estar comprendidas aproximadamente entre 1,4 y 70,3 kg/cm² y de preferencia en 1,4 y 7,03 kg/cm². La etapa de condensación o poli

merización del procedimiento se opera bajo presiones reducidas, por lo general debajo de 10 mm de Hg, y comúnmente a una presión de 1 mm de Hg o menos.

Además, de las condiciones de presión y temperatura indicadas más arriba, que se requieren para la etapa de condensación o polimerización del procedimiento, se requiere también un catalizador de polimerización apropiado. Catalizadores de polimerización apropiados son cualquiera de los catalizadores conocidos que se emplean para la policondensación de ésteres, incluyendo trióxido de antimonio, borato de cinc, litargirio, acetato de plomo, óxido de magnesio y similares. No se requiere catalizador para la reacción de esterificación inicial, aunque se puede emplear, si así fuera conveniente, catalizadores tales como acetato de cinc, acetato de manganeso y alcoholatos de metal alcalino. Además, se puede emplear sales de metal alcalino, tales como acetato de sodio, como estabilizadores si así fuera conveniente. Además, se lleva de preferencia a cabo la reacción en ausencia de oxígeno con las técnicas conocidas usuales.

El poliéster fundido preformado de bajo peso molecular, inicialmente utilizado como solvente para la reacción de esterificación, se caracteriza por tener un peso molecular término medio numérico comprendido aproximadamente entre 300 y 2000. Además, puede tener el

mismo peso molecular término medio numérico que el producto de la reacción de esterificación o puede tener un diferente peso molecular término medio numérico; es decir, puede tener un peso molecular término medio numérico mayor o menor, puesto que el peso molecular término medio numérico del producto final de la reacción de esterificación es regulable mediante las cantidades y relaciones del ácido dicarboxílico y el glicol que se agregan al sistema. El poliéster fundido preformado de bajo peso molecular que se utiliza como solvente, estará compuesto por unidades del mismo ácido y glicol que se hacen reaccionar, mezclándolos, con dicho solvente de poliéster fundido preformado de bajo peso molecular. Por ejemplo, si se desea producir tereftalato de polietileno pigmentado, el solvente de poliéster estará también compuesto por unidades de ácido tereftálico y glicol etilénico. Se puede preparar el solvente de poliéster fundido preformado inicial, de bajo peso molecular, polimerizando el biséster de glicol o mediante cualquier otro método conocido y apropiado.

Según se hizo notar más arriba, se puede pigmentar poliésteres lineales de alto peso molecular, preparados de acuerdo con el procedimiento descrito más arriba, utilizando ya sea lechadas de pigmento y glicol, tandas maestras pigmentadas o lechadas de pigmento y glicol.

col en que se emplean agentes dispersantes. Sin embargo, por lo general estos métodos han dado por resultado productos que se caracterizan por dispersiones no uniformes no homogéneas de partículas de pigmento, habiendo demostrado que resultan desventajosos desde un punto de vista económico o han dado por resultado productos que poseen propiedades físicas más pobres. Mediante el uso de la presente invención, se puede evitar estas desventajas de acuerdo con lo ilustrado en los ejemplos que se darán a continuación. En los siguientes ejemplos, todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario.

EJEMPLO 1

15 A) Preparación de lechada de pigmento y glicol

Se muele con arena una mezcla que consiste en 50 partes de bióxido de titanio (TiO_2) y 50 partes de glicol etilénico, y se hace pasar la dispersión resultante a través de un elemento de filtración de 5 micrones antes del uso.

20 B) Preparación de solvente de poliéster de bajo peso molecular.

En un recipiente de reacción de acero inoxidable encamisado, provisto de agitador, salida de vapor, entrada de nitrógeno y ventilación, se agrega 129,9 par-

tes de ácido tereftálico y 52,3 partes de glicol etilénico. Se purga entonces con nitrógeno el reactor y se cierra la ventilación. Se comienza entonces la agitación y calentamiento de la mezcla de reacción bajo una atmósfera de nitrógeno con una presión de 2,46 kg/cm². La reacción queda completa cuando se han destilado 28,1 partes de agua como subproducto. El tiempo total de reacción está comprendido entre 4 y 5 hr y la temperatura del solvente de tereftalato de polietileno fundido de bajo peso molecular es aproximadamente 270°C en el momento de completarse la reacción.

C) Preparación de tereftalato de polietileno pigmentado

Al precedente solvente de tereftalato de polietileno fundido de bajo peso molecular se agrega 86,6 partes de ácido tereftálico, 35,5 partes de glicol etilénico, 0,015 parte de sodio (como acetato de sodio) y 0,004 parte de fósforo (como difosfito de trietileno). Al agregarse, mezclándolos, estos ingredientes con el solvente de bajo peso molecular, la temperatura de la mezcla disminuye aproximadamente a 217°C. En este punto, se aumenta la presión en el recipiente de reacción desde 2,46 hasta 4,92 kg/cm² utilizando gas nitrógeno. En cuanto la presión en el recipiente de reacción alcanza 4,92 kg/cm², se agrega la reacción, utilizando presión de nitrógeno, a 0,25 parte de la lechada de TiO₂ y gli

15.1.76

col etilénico, molida con arena y filtrada. Sin embargo, antes de esta adición se calienta la lechada hasta una temperatura de aproximadamente 162°C. Después de agregar la lechada, se reduce la presión a 2,46 kg/cm² y se comienza la esterificación del ácido tereftálico. Una vez que se ha recogido 18,75 partes del agua de subproducto, y que la temperatura de la mezcla de reacción ha alcanzado 270°C, se transfiere 40% de la mezcla de este recipiente de reacción a un segundo recipiente de reacción. Inmediatamente después de completar esta transferencia, se agrega 0,195 parte de antimonio (como glicolato de antimonio) a la mezcla de reacción y se comienza la evacuación de la presión en este recipiente desde la presión atmosférica hasta aproximadamente 5,0 mm de Hg. El tiempo necesario para alcanzar la presión de 5,0 mm de Hg es aproximadamente 115 min. A través de este mismo período de tiempo, se aumenta la temperatura del tereftalato de polietileno, que se está polimerizando, aproximadamente desde 260 hasta 272°C. Al término de este tiempo, se transfiere el tereftalato de polietileno, que se está polimerizando, a un tercer recipiente de reacción en el cual se reduce la presión hasta aproximadamente 0,2 mm de Hg y se aumenta la temperatura de la masa de polimerización hasta aproximadamente 280°C. Durante este tiempo, se retira continuamente el glicol etilénico de

subproducto y, después de 115 min, se obtiene tereftalato de polietileno pigmentado que posee la viscosidad intrínseca deseada. Se expulsa entonces el poliéster fundido del tercer recipiente de reacción, se le enfría y se le corta en pastillas. Se deslustra uniformemente el producto, que manifiesta una excelente dispersión del pigmento. El examen microscópico de una muestra de 0,05 g del poliéster deslustrado revela que está presente una partícula de TiO_2 en la gama de 10 a 20 micrones y ninguna partícula comprendida en la gama de 20 a 100 micrones o más.

EJEMPLO 2

Ejemplo Comparativo

Se prepara una segunda muestra de tereftalato de polietileno pigmentado en la misma manera que en el ejemplo 1, aunque con una sola excepción, y utilizando las mismas cantidades de reactivos y adiciones y, lo más aproximadamente posible, las mismas condiciones de presión y temperatura. La única excepción con respecto al procedimiento utilizado en el ejemplo 1, es que, en el presente ejemplo, no se calienta la lechada de TiO_2 y glicol antes de su adición a la masa de reacción. El producto final manifiesta una dispersión más pobre, en base al recuento de partículas, que la que se obtiene en

15.1.76

el producto del ejemplo 1. Por examen microscópico se comprueba que, en una muestra de 0,05 g del producto producido en este segundo ejemplo, están presentes 6 partículas comprendidas en la gama de 10 a 100 micrones, estando comprendidos dos tercios de estas partículas en la gama de 20 a 100 micrones.

EJEMPLO 3

Ejemplo Comparativo

En la misma manera que en el ejemplo 1, se prepara una tercera muestra de tereftalato de polietileno no pigmentado con la excepción de que, en este caso, se reduce la presión en el recipiente de reacción desde 2,46 kg/cm² hasta la presión atmosférica, se agrega la lechada calentada de TiO₂ y glicol, y de inmediato se vuelve a someter a presión el recipiente a 2,46 kg/cm². El examen microscópico de una muestra de 0,05 g de este poliéster revela la presencia de 10 partículas comprendidas en la gama de 10 a 100 micrones, estando comprendido un décimo de estas partículas en la gama de 20 a 100 micrones.

EJEMPLO 4

Ejemplo Comparativo

Se prepara una cuarta muestra de tereftalato

de polietileno pigmentado, en la misma manera que en el ejemplo 1 con la excepción de que en este caso no se calienta la lechada de TiO_2 y glicol y se agrega la lechada después de haberse reducido la presión en el recipiente de reacción desde $2,46 \text{ kg/cm}^2$ hasta la presión atmosférica. Después de agregar la lechada, se vuelve a apretar en el recipiente de reacción la presión de $2,46 \text{ kg/cm}^2$ y se completa la reacción de acuerdo con el ejemplo 1.

El subsiguiente examen de una muestra de 0,05 de este políéster revela que están presentes 16 partículas de pigmento comprendidas en la gama de 10 a 100 micrones, estando comprendidos un cuarto de estas partículas dentro de la gama de 20 a 100 micrones. La siguiente tabla contiene un resumen de los resultados obtenidos en los ejemplos precedentes.

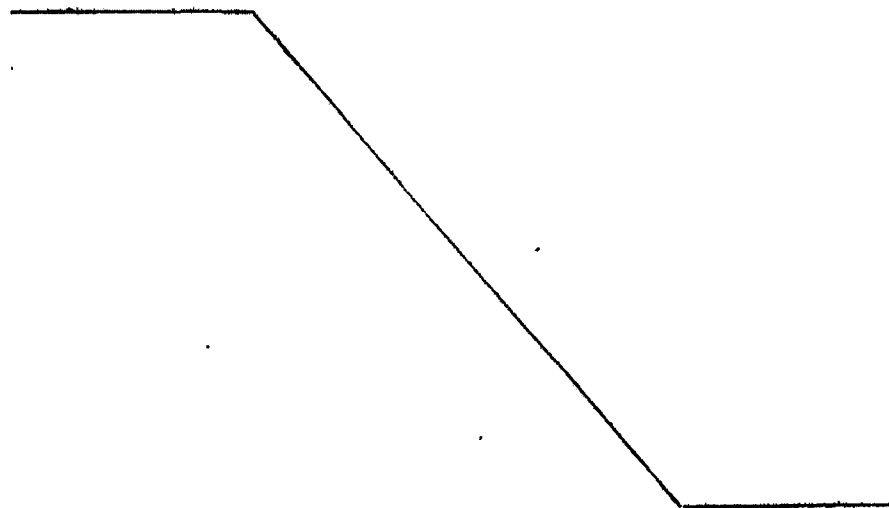


TABLA I

Ejemplo Nº	Presión en el reactor en el momento de agregar el TiO ₂ , kg/cm ²	Temp. de la lechada en el momento de la adición, °C	Recuento del tamaño de las partículas de pigmento, micrones			
			10-100	20-100	100	
5	1	4,92	162	1	0	0
	2	4,92	TA ⁽²⁾	6	4	0
10	3	PAT ⁽¹⁾	145	10	1	0
	4	PAT	TA	16	4	0

1) PAT: Presión Atmosférica

2) TA: Temperatura ambiente

15

20

25

15.1.76

Queda ilustrada más arriba lo crítico que es calentar la lechada de pigmento y glicol antes de su adición a los reactivos iniciales formadores de poliéster, y de las condiciones de temperatura y presión en el recipiente de reacción en el momento de agregar la lechada. Se puede apreciar fácilmente, de acuerdo con estos ejemplos, que es posible lograr una dispersión uniforme y homogénea del pigmento en tereftalato de polietileno mediante el uso de la presente invención. La ausencia de cual-

quiera de las tres condiciones esenciales da por resultado una dispersión no homogénea y se ha incluido también más arriba ejemplos que ilustran este punto.

5 Se ha ilustrado más arriba la presente invención, particularmente con respecto al uso de reactivos de ácido tereftálico y glicol etilénico. Se la puede también emplear para la preparación de poliésteres a partir de otros ácidos y otros glicoles. Por ejemplo, en vez de ácido tereftálico y glicol etilénico, se puede emplear
10 otros ácidos y otros glicoles.

Por lo tanto, la presente invención es aplicable a la preparación de poliésteres y copoliésteres de diversos ácidos dicarboxílicos y diversos glicoles. Ejemplos representativos de ácidos que se pueden emplear, son
15 ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido isoftálico, ácido ortoftálico, ácido p,p'-difenildicarboxílico y ácido 2,6-naftálico; ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos tales como ácido hexahidrotereftálico; y ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados que tienen 4 a 10 átomos de carbono, tales como ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, etc. En una manera similar se puede preparar igualmente poliésteres de otros glicoles. Ejemplos representativos de glicoles de esta clase son los glicoles polimetilénicos de las series $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ donde
20 n es un entero de 2 a 10, tal como glicol etilénico, glicol

col propilénico, glicol tetrametilénico, glicol hexameti
lénico y glicol decametilénico; los dioles de ciclohexano
tales como ciclohexano dimetanol; dioles aromáticos tales
como di- β -hidroxietoxibenceno y 2,2,-bis- \int 4(β -hidroxie
5 toxi)fenil \int propano y variedades similares de glicoles.
Se puede emplear la presente invención para preparar co
poliésteres haciendo reaccionar uno o más ácidos con uno
o más glicoles.

La presente invención es especialmente apro-
10 piada para la preparación de copoliésteres de ácido teref
tálico, tales como los copoliésteres de tereftalato de
etileno e isoftalato de etileno, que contienen ácido te
ref \int tálico como parte principal del componente de ácido,
como ser el copoliéster 90/10, 80/20, 70/30 y 60/40, o
15 sea los copoliésteres que contienen 90 a 60 moles por cien
to de ácido tereftálico en base al componente de ácido
total y 10 a 40 moles por ciento de ácido isoftálico en
base al componente de ácido total.

Aunque para ilustrar la presente invención
20 se ha descrito ciertas formas representativas de llevar-
la a la práctica y ciertos detalles de la misma, resulta-
rá evidente, para los entendidos en esta materia, que es
posible introducir en ella diversos cambios y modifica-
ciones sin apartarse por ello del principio o alcance de
25 la invención.

15.1.76

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el día 6 de Febrero de 1975, bajo el Nº 547.686, 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:

1. Un procedimiento para preparar un poliéster uniformemente pigmentado que se forma haciendo reaccionar una mezcla de por lo menos un ácido dicarboxílico y por lo menos un glicol en un solvente que consiste en un poliéster preformado que tiene un peso molecular comprendido aproximadamente entre 300 y 2000 en un recipiente de reacción a una temperatura comprendida desde por encima del punto de fusión de dicho solvente hasta apro-

25

15.1.76

ximadamente 300°C y a una presión comprendida aproximadamente entre 1,4 y 70,3 kg/cm², separar por ventilación el agua que se forma durante la reacción a un régimen tal que la presión permanece constante dentro de dicha gama, agregar un catalizador de polimerización de condensación, y entonces calentar y hacer reaccionar la mezcla a una temperatura comprendida aproximadamente entre 265 y 280°C a una presión de aproximadamente 1 mm de Hg o menos, hasta que se forma un poliéster de alto peso molecular que tiene una viscosidad intrínseca de por lo menos 0,4 y en que, durante el curso de dicho procedimiento, se agrega a la mezcla una lechada que consiste en un agente pigmentante y un glicol, caracterizado por calentar la lechada hasta una temperatura desde aproximadamente 90°C hasta aproximadamente 1 a 2°C por debajo del punto de ebullición de dicha lechada y agregar dicha lechada, así calentada, a la mezcla de reacción de ácido dicarboxílico y glicol en el solvente de poliéster preformado cuando la temperatura de dicha mezcla de reacción está comprendida aproximadamente entre 210 y 240°C y la presión, en el recipiente de reacción, está comprendida aproximadamente entre 1,4 y 4,92 kg/cm².

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que se elige el ácido dicarboxílico del grupo que consiste en ácidos dicarboxílicos aromáticos

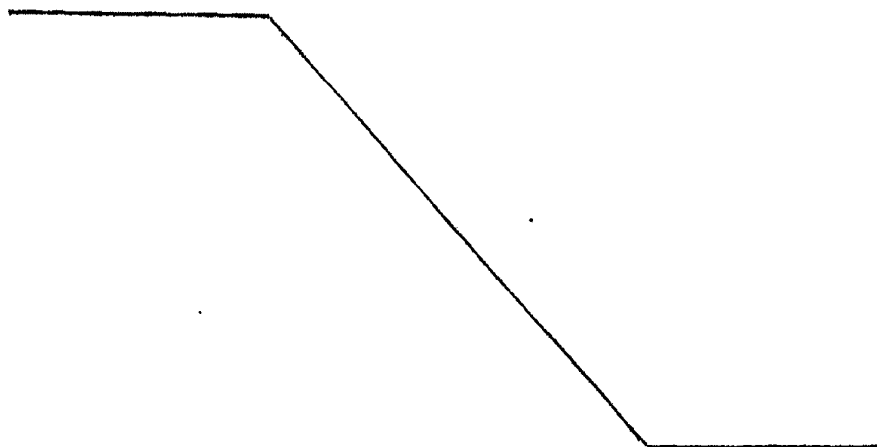
y mezclas de los mismos, y mezclas de ácidos dicarboxílicos aromáticos y ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados que tienen 4 a 10 átomos de carbono y se elige el glicol del grupo que consiste en glicoles de las series
5 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ donde n es un entero comprendido entre 2 y 10, y dioles de ciclohexeno.

3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en que el ácido dicarboxílico aromático es ácido tereftálico y el glicol es glicol etilénico.

10 4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en que el agente pigmentante es bióxido de titanio.

5. UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN POLIES
TER UNIFORMEMENTE PIGMENTADO.

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




25
15.1.76

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

Madrid, 22 ENE. 1976

P.A.

5

Alberto 
Por Poderes

10

15

20

25

15.1.76

J.E.P.