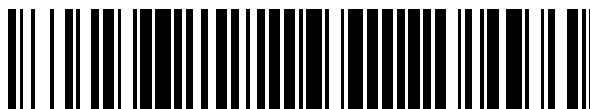


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 753 957**

51 Int. Cl.:

C08J 3/205

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2011** **PCT/GB2011/052519**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.06.2012** **WO12085550**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2011** **E 11811558 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2019** **EP 2655485**

54 Título: **Materiales poliméricos**

30 Prioridad:

21.12.2010 US 201061425550 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:

15.04.2020

73 Titular/es:

COLORMATRIX HOLDINGS, INC. (100.0%)
Corporation Service Company 2711 Centerville
Road, Suite 400
Wilmington, DE 19808, US

72 Inventor/es:

GOULBOURN, JOHN y
OVEREND, ANDREW

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 753 957 T3

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).

DESCRIPCIÓN

Materiales poliméricos

Esta invención se refiere a materiales poliméricos, y particularmente, aunque no exclusivamente, se refiere a la incorporación de aditivos en materiales poliméricos, por ejemplo poliésteres, tales como en la producción de fibra de poliéster.

Se conoce cómo incorporar aditivos (por ejemplo, colorantes, estabilizantes, deslustrantes, agentes antiestáticos, abrillantadores ópticos, coadyuvantes del procesamiento, etc.) en la post-producción de fibras mediante tinción en baño o tinción centrífuga. Sin embargo, desventajosamente, esto requiere grandes volúmenes de formulaciones de aditivo líquido para permitir que el aditivo penetre en la fibra; el procedimiento puede consumir tiempo; y la fibra se debe secar después del procedimiento de permeación.

También se conoce el uso de una mezcla madre que contiene aditivos para introducir los aditivos en un polímero. Por ejemplo, los peletes de la mezcla madre y los peletes del polímero se pueden introducir en una extrusora a través de su conducto de alimentación, y los dos componentes se pueden procesar en estado fundido juntos. Sin embargo, desventajosamente, la limpieza de la extrusora consume tiempo, ya que toda la longitud de la extrusora necesita limpieza entre, por ejemplo, cambios de color; y la dosificación y la manejabilidad de la mezcla madre peletizada sólida pueden suponer un reto. Además, algunas propiedades de los materiales, por ejemplo fibra hilada, producidos usando mezclas madre, puede verse afectadas perjudicialmente.

Un método preferido para incorporar aditivos sería la incorporación de un líquido en una masa fundida polimérica. Esto puede lograrse usando una formulación que comprende un medio portador o vehículo en el cual el aditivo se dispersa antes de la inyección en la masa fundida. Sin embargo, desventajosamente, se encuentra que el uso de la formulación puede conducir a la degradación del portador, a caída de presión del cabezal de la matriz, formación de humo en el cabezal de la matriz, y/o a propiedades deficientes del material polimérico después de la incorporación del aditivo.

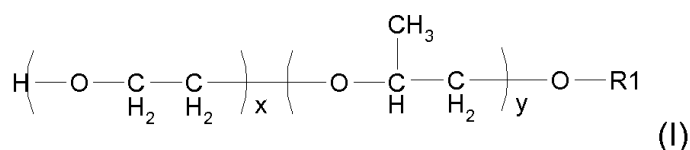
El documento WO2010/117268A1 describe un concentrado que comprende un material de soporte líquido y al menos un aditivo para un polímero o mezcla de polímeros, en el que el material de soporte líquido es un éster de ácido graso de trimetilolpropano, en el que el ácido graso es un ácido graso de C6 a C16 que tiene una cadena lineal o ramificada, oleato o isoestearato, y en el que el aditivo es más específicamente un colorante, tal como un tinte o pigmento.

Es un objeto de la presente invención abordar los problemas antes mencionados.

Según un primer aspecto de la invención, se proporciona un método como se describe en la reivindicación 1.

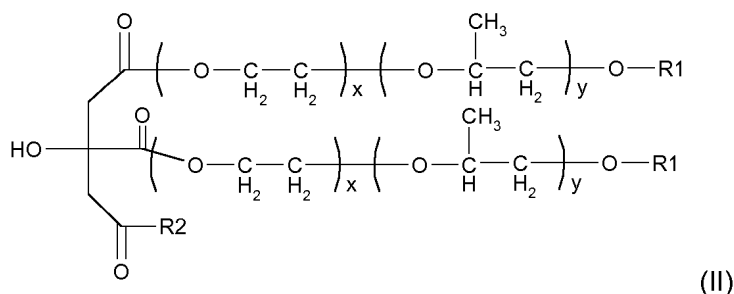
Las cadenas podrían ser grupos alquilo lineales o ramificados, opcionalmente sustituidos, preferiblemente no sustituidos. Las cadenas podrían comprender grupos alquilo lineales o ramificados con entre 5 y 15 átomos de carbono, más preferiblemente 7 y 10 átomos de carbono que preferiblemente no están sustituidos. Un ejemplo de cadenas de alquilo ramificado preferidas es 2-etilhexilo.

Las cadenas también podrían comprender cadenas de alcoholes grasos polialcoxilados. Los ésteres alcoxilados grasos preferidos son cadenas de alcoholes grasos polialcoxilados:



Las cadenas forman adecuadamente enlaces de éster a través del resto -O- en el lado izquierdo de la estructura I.

Las cadenas también podrían comprender ésteres de ácido cítrico:

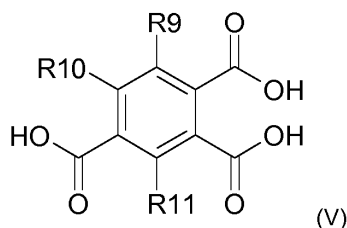


en los que R² es -OH o una cadena de alcohol graso polialcoxilado de la misma estructura o similar a (I). Dichos ésteres de ácido cítrico pueden formar enlaces de éster con el ácido carboxílico a través del grupo -OH mostrado en la izquierda de la estructura II.

- 5 R¹ puede ser un resto graso aromático o alifático, no sustituido o sustituido, insaturado o saturado, con entre 1 y 20 (por ejemplo entre 1 y 10) átomos de carbono. x e y pueden estar independientemente entre 0 y 10. La suma de todos los x e y debe ser mayor a 0. La suma de todos los x e y no excede preferiblemente de 70.

En dicho ácido carboxílico de fórmula general (IV), un grupo alquilo opcionalmente sustituido está preferiblemente no sustituido. Un ejemplo de un ácido dicarboxílico aromático adecuado es ácido ftálico. Se prefiere un ácido 1,2-ftálico, para dar funcionalidad orto apropiada.

- 10 Un ácido tricarboxílico preferido es de la fórmula general:



en la que R⁹, R¹⁰ y R¹¹ representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo éster, o un grupo alquilo opcionalmente sustituido, preferiblemente no sustituido.

- 15 A menos que se establezca de otro modo, los sustituyentes opcionales descritos aquí incluyen átomos de halógeno y grupos alquilo, acilo, nitro, ciano, alcoxi, hidroxilo, amino, alquilamino, sulfinilo, alquilsulfinilo, sulfonilo, alquilsulfonilo, sulfonato, amido, alquilamido, alcocarbonilo, halocarbonilo y haloalquilo.

A menos que se establezca de otro modo, los grupos alquilo, alqueno o alquino pueden tener hasta veinte átomos de carbono, preferiblemente hasta quince átomos de carbono, más preferiblemente hasta once átomos de carbono.

- 20 Los vehículos preferidos que contienen éster se forman al hacer reaccionar los ácidos di- y tri-carboxílicos descritos con restos que contienen alquilo, para proporcionar los grupos alquilo; o se pueden hacer reaccionar con alcoholes grasos polialcoxilados o ésteres de ácido cítrico. Los restos de alcoxilación están presentes preferiblemente entre 1 y 80 moles por cada alcohol graso, más preferiblemente entre 1 y 70, y lo más preferible entre 1 y 60 moles por alcohol graso.

- 25 Los alcoholes grasos tales como las especies I y II se pueden preparar mediante la polialcoxilación de alcoholes grasos alifáticos o aromáticos sustituidos o no sustituidos, saturados o insaturados. Como es bien conocido por los expertos en la técnica, los restos grasos están presentes con frecuencia como una mezcla, y por lo tanto el vehículo puede comprender una mezcla de compuestos.

- 30 Los ésteres a base de ácidos dicarboxílicos se esterifican adecuadamente en ambos restos de ácido carboxílico. Los compuestos derivados de ácidos tricarboxílicos se esterifican adecuadamente en dos o tres de los grupos de ácido carboxílico con el alcohol graso de alquilo o polialcoxilado antes descrito.

Los ésteres alcoxilados grasos se pueden preparar mediante la reacción del alcohol de partida con cualquiera de óxido de etileno o propileno en la presencia de un catalizador ácido o básico.

- 35 X representa el número de óxido de etileno que se incorpora en cada cadena de alcohol graso, e y representa el número de moles de óxido de propileno que se incorporan en la cadena. La cadena puede consistir tanto en ambos copolímeros de bloques, o en una mezcla de los tipos de polímero.

Preferiblemente, dicho vehículo tiene un punto de ebullición mayor que 285°C.

Preferiblemente, dicho vehículo tiene un peso molecular en el intervalo de 500 a 4200 g/mol.

- 40 Preferiblemente, dicho vehículo tiene una viscosidad de entre 100.000 cP y 1.000 cP, más preferiblemente entre 50.000 cP y 2.000 cP, y lo más preferible entre 5.000 y 30.000 cP, según se mide usando un viscosímetro Brookfield usando un número de husillo de 7 a temperatura ambiente (por ejemplo, 22°C) a un valor de torque de ~50%. La formulación es adecuadamente tanto bombeable como estable a la sedimentación de cualquier particulado sólido que puede estar presente.

- 45 Se encuentra que los vehículos del tipo descrito se pueden usar ventajosamente para introducir aditivos en los materiales poliméricos antes o preferiblemente durante el procesamiento en fundido, sin efectos perjudiciales significativos sobre las propiedades de los materiales poliméricos.

Preferiblemente, dicho material polimérico comprende un polímero termoplástico sintético. Dicho material polimérico es preferiblemente capaz de formarse en fibras. Dicho material polimérico puede ser un polímero de condensación, por ejemplo un polímero de condensación que se puede despolimerizar en presencia de agua y/o un vehículo con grupos funcionales apropiados (que podría incluir, pero sin limitarse a, hidroxilo y especies de ácido carboxílico). Dicho material polimérico se puede seleccionar de poliésteres, poliamidas, polipropileno, policaprolactona, policarbonatos, acrílicos y aramidas.

Ejemplos de poliamidas incluyen poliamidas alifáticas PA6 y PA6,6, semi-aromáticas (por ejemplo, PA 6T), y poliamidas aromáticas en las cuales al menos 85% de los enlaces de amida (-CO-NH-) se unen directamente a dos anillos aromáticos - por ejemplo las para-aramidas.

Dicho material polimérico comprende preferiblemente un poliéster que se puede seleccionar de poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(tereftalato de trimetileno) (PTT), poli(naftalato de etileno) (PEN), poli(tereftalato de 1,4-ciclo-hexilendimetileno) (PCT), poli(tereftalato de etileno-co-1,4-ciclohexilendimetileno) (PETG), copoli(tereftalato de 1,4-ciclohexilendimetileno/etileno) (PCTG), poli(tereftalato-co-isoftalato de 1,4-ciclohexilendimetileno) (PCTA), poli(tereftalato-co-isoftalato de etileno) (PETA), poli(ácido láctico) (PLA), poli(ácido glicólico) (PGA), y sus mezclas de copolímeros. Dicho material polimérico comprende preferiblemente, más preferiblemente consiste esencialmente en PET.

Un polímero de condensación hilable típico tal como poliéster, por ejemplo PET, puede tener hasta 250 o hasta 200 unidades de repetición (por ejemplo, peso molecular de hasta 25.000 o hasta 20.000). El número de unidades de repetición puede estar en el intervalo de 50-200, adecuadamente de 75-200, preferiblemente de 75-125 unidades de repetición. Un polímero hilable típico puede tener alrededor de 100 unidades de repetición. El polímero de condensación puede ser lineal, y puede ser capaz de alcanzar niveles altos de orientación y cristalinidad que se inducen durante los procedimientos de hilado y estirado.

Los poliésteres hilables típicos tienen una IV en el intervalo de 0,62 hasta 1 dl/g. Los poliésteres preferidos tienen una IV en el intervalo de 0,5 a 1,2 dl/g cuando se miden usando técnicas estándar (por ejemplo ASTM D4603-03).

Dicho aditivo se puede seleccionar de colorantes, estabilizantes, deslustrantes, agentes antiestáticos, abrillantadores ópticos, coadyuvantes del procesamiento, aditivos reflectantes de la luz, aditivos anti-manchas, modificadores de la fricción, antioxidantes y aditivos anti-inflamabilidad. Dicho aditivo comprende preferiblemente un colorante. Dicho colorante puede ser un tinte o pigmento. Puede preferirse especialmente un tinte.

Dicha formulación líquida puede incluir menos de 80%, adecuadamente menos de 70%, preferiblemente menos de 65%, más preferiblemente menos de 60% de dicho aditivo (por ejemplo, un colorante). Típicamente, dicha formulación incluye 5-80% en peso de dicho aditivo (por ejemplo, un colorante). La cantidad total de aditivos (seleccionados a partir de colorantes, estabilizantes, deslustrantes, agentes antiestáticos, abrillantadores ópticos, coadyuvantes del procesamiento, aditivos reflectantes de la luz, aditivos anti-manchas, modificadores de la fricción, antioxidantes, insecticidas y aditivos anti-inflamabilidad) en dicha formulación puede ser mayor que 1%, más adecuadamente mayor que 2%, preferiblemente mayor que 5%; típicamente, la cantidad total de aditivos está en el intervalo de 5-80% por peso. En una realización, la cantidad total de aditivos puede estar en el intervalo de 39-60% en peso. Para evitar dudas, el % en peso se refiere al % en peso del aditivo excluyendo cualquier vehículo (o similar) con el cual se puede formular el aditivo antes de incorporarse en la formulación líquida.

Puede requerirse más de un aditivo (e incluirse en dicha formulación). Por ejemplo, puede requerirse una mezcla de tintes y/o pigmentos a fin de proporcionar una igualdad de color según el requisito del cliente. Otros aditivos que se añaden comúnmente a la fibra pueden incluir aditivos de reflectancia de la luz, especie antiestática o anti-manchas, modificadores de la fricción, antioxidantes, aditivos anti-inflamabilidad, etc. Estos se pueden añadir solos o juntos en un paquete con una especie coloreada.

El método puede incluir introducir menos de 10% en peso, más adecuadamente menos de 5% en peso, preferiblemente menos de 4% en peso de dicho aditivo, seleccionado de los descritos anteriormente (preferiblemente un colorante), en dicho material polimérico a través de dicha formulación líquida. Al menos 1% en peso de dicho aditivo (preferiblemente un colorante) se puede introducir a través de dicha formulación líquida. La cantidad total de aditivos, seleccionados de los descritos anteriormente, introducida en dicho material polimérico a través de dicha formulación líquida puede ser menor que 10% en peso, más preferiblemente menor que 5% en peso. Las cantidades típicas de aditivos introducidas usando el método descrito están típicamente en el intervalo de 0,05-3% en peso.

Dicha formulación líquida puede incluir al menos 20% en peso del vehículo, por ejemplo un solo tipo de vehículo. Dicha formulación puede incluir 60% en peso o menos de vehículo, por ejemplo un solo tipo de vehículo.

Preferiblemente, el vehículo tiene buena compatibilidad con dicho material polimérico. La compatibilidad del vehículo con el poliéster se puede evaluar al examinar el nivel de turbidez que se crea cuando se forman molduras. Se proporcionan detalles adicionales en los ejemplos específicos que siguen. El nivel de turbidez se puede evaluar como se describe en el Ejemplo 7 en lo sucesivo. El vehículo puede ser tal que cuando se mide como se describe en el ejemplo antes mencionado (al 1% en peso), el nivel de turbidez es menor que 50%, es adecuadamente menor que 30%, es preferiblemente menor que 20%, es más preferiblemente menor que 10% y, especialmente, es menor que

5%. En algunos casos, se pueden usar portadores relativamente incompatibles (por ejemplo, dosificados a menos de 1% en peso en el material polimérico). Estos se pueden usar cuando se producen fibras de colores más claros. Se pueden usar otras medidas de compatibilidad cuando se examinan polímeros termoplásticos alternativos.

5 Los vehículos preferidos tienden a no migrar excesivamente desde las molduras de polímero una vez enfriadas a temperatura ambiente.

Los portadores preferidos dan una opacidad baja o mínima, por ejemplo menos de 50% de turbidez a niveles de hasta 5% en peso en el material polimérico.

10 El método puede comprender introducir menos de 10%, preferiblemente menos de 6%, y más preferiblemente menos de 4% del vehículo en el material polimérico, a través de dicha formulación. La cantidad introducida puede ser menor que 3% en peso.

La información de solubilidad se puede extraer de la estructura de los vehículos. Se puede usar la división de los parámetros de Hildebrand en parámetros de Hansen de tres componentes para medir las fuerzas de dispersión, polar y de enlace hidrógeno, para descubrir cuáles son los tipos de vehículos más preferidos para uso en el método. Un parámetro de solubilidad total se puede calcular como sigue:

$$15 \quad \delta_t = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2}$$

20 en la que δ_t representa el parámetro de solubilidad total, δ_d representa la contribución de la dispersión hecha por los grupos funcionales individuales en la estructura química idealizada, δ_p representa la contribución polar hecha por los grupos funcionales individuales en la estructura química idealizada, y δ_h representa la contribución del enlazamiento de hidrógeno hecha por los grupos funcionales individuales en la estructura química idealizada. Los componentes del grupo químico individuales se pueden tomar de diversos libros de referencia; por ejemplo Van Krevelin D.W. y Hoftyzer P.J. Properties of polymer correlations with chemical structure Elsevier 1972 y Hansen C.M. Handbook- "Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook", CRC Press 1999].

25 La diferencia entre el parámetro de solubilidad total del vehículo y el propio material polimérico se puede calcular entonces, y el valor de la diferencia da una medida de "compatibilidad". Una diferencia de menos de 10, preferiblemente menos de 8, más preferiblemente menos de 5, da vehículos con el potencial para ser compatibles con el material polimérico. Nótese que la diferencia se calcula tomando el mayor parámetro de solubilidad y restando el menor parámetro de solubilidad.

30 También se pueden usar los valores de HLB para determinar los tipos de vehículos más preferidos. Un valor de HLB que se encuentra entre 1 y 22 da el vehículo más preferido. Los valores de HLB se calculan midiendo el peso molecular de la estructura química idealizada de las especies, y midiendo después el porcentaje del peso molecular del elemento hidrófilo de la estructura. La división de este valor porcentual entre 5 da el valor de HLB.

35 La formulación puede incluir opcionalmente un dispersante, que se usa para mejorar la caducidad y evitar la sedimentación de cualquier material en partículas sólido. Dicho dispersante puede comprender una cadena principal, cuya función es proporcionar compatibilidad con la fase del portador, y un grupo de cabeza que ancla el dispersante sobre la superficie del aditivo. Dicho dispersante se puede seleccionar de especies de una sola molécula o poliméricas con un intervalo de funcionalidades en la cadena principal molecular y grupos de anclaje.

Dicha formulación líquida puede incluir menos de 30% en peso, preferiblemente menos de 20% en peso, más preferiblemente menos de 10% en peso, especialmente menos de 5% en peso de dicho dispersante. Puede no requerirse un dispersante si el aditivo es un tinte.

40 En el método, la formulación líquida se dosifica preferiblemente en dicho material polimérico cuando dicho material polimérico se encuentra en un estado fundido. Dicho material polimérico puede fundirse en una extrusora, y dicha formulación líquida se puede poner en contacto con el material polimérico en dicha extrusora, o aguas debajo de la misma. Dicha formulación líquida se inyecta preferiblemente a una presión relativamente alta (5-120 bares) en el material polimérico. Adecuadamente, se proporciona un medio de mezclado para facilitar el mezclado de la formulación líquida y el material polimérico. El medio de mezclado se puede proporcionar usando mezcladoras estáticas o dinámicas. Las mezcladoras dinámicas se prefieren en aplicaciones en las que se añaden formulaciones líquidas a la fase fundida del polímero, es decir, en la que pequeñas cantidades de fluido de baja viscosidad requieren el mezclado con grandes volúmenes de fluido de alta viscosidad. Se prefieren especialmente las mezcladoras de transferencia de cavidad, debido a las altas fuerzas de mezclado distributivo que se aplican a lo largo de la mezcladora, permitiendo que el procedimiento de alto cizallamiento requerido se aplique de manera controlable. 45 Aguas abajo del punto de contacto de la formulación líquida y el material polimérico, puede existir un medio de hilatura para hilar el material polimérico para definir fibras. Se podría usar el mismo montaje general para obtener otros artículos a partir de polímeros termoplásticos; por ejemplo lámina o película - los medios de salida serían a través de los cabezales de la matriz pertinentes.

55 Dicho material polimérico que se pone en contacto en el método se puede suministrar directamente desde un reactor en el cual el material polimérico se obtiene en una reacción de polimerización. De este modo, dicho material polimérico

usado no comprende adecuadamente peletes o gránulos u otro material polimérico aislado, sino que comprende adecuadamente material polimérico fundido procedente de un reactor de polimerización que se acopla al aparato para poner en contacto dicho material polimérico con la formulación líquida como se describe.

Según un segundo aspecto de la invención, se proporciona una formulación líquida según la reivindicación 12.

- 5 La formulación puede tener cualquier característica de la formulación del primer aspecto.

Según un tercer aspecto de la invención, se proporciona un producto según la reivindicación 14.

El vehículo libre (o un residuo) se puede detectar mediante una técnica adecuada, por ejemplo extrayendo el producto seguido de la espectrometría de masas o una técnica cromatográfica.

- 10 Según un cuarto aspecto de la invención, se proporciona un método para producir una fibra como se describe en la reivindicación 15.

El método puede incluir suministrar directamente dicho material polimérico en una extrusora desde un reactor en el cual se produce el material polimérico.

Preferiblemente, dicho material polimérico es un poliéster, por ejemplo politereftalato de etileno.

En una realización, se proporciona un montaje que comprende:

- 15 (a) una extrusora para extruir material polimérico;
(b) un receptáculo que contiene una formulación líquida como se describe según el primer aspecto;
(c) medios de inyección conectados operativamente al receptáculo, para inyectar la formulación líquida extraída del receptáculo en el material polimérico o aguas abajo de la extrusora.
(d) medios de mezclamiento, para mezclar la formulación líquida y el material polimérico.

- 20 El montaje puede incluir además un reactor de polimerización para producir dicho material polimérico en una reacción de polimerización, adecuadamente a partir de monómeros, estando dicho reactor conectado operativamente a la extrusora para suministrar material polimérico desde el reactor a la extrusora.

- 25 El montaje puede comprender además medios de hilado aguas abajo de la extrusora y medios de inyección para recibir el material polimérico que se ha puesto en contacto con dicha formulación líquida e hilar el material polimérico para producir fibra.

Ahora se describirán realizaciones específicas de la invención, a título de ejemplo con referencia a la figura 1, que es una representación esquemática de una línea de producción de fibra piloto.

Los siguientes materiales se denominan aquí en lo sucesivo:

- DiPlast TM 7-9, suministrado por PolyNT - Trimelitato basado predominantemente en alcoholes de C7-C9 lineales
30 DIPLAST® TM/ST, suministrado por PolyNT - Trimelitato de tris(2-etilhexilo)
Solvent Blue 104 (Polysynthren Blue RBL), suministrado por Clariant
DOVERPHOS S-9228T (difosfita de pentaeritritol funcionalizado), suministrado por ICC Chemical Corporation
IRGANOX 1010 (Pentaeritritol Funcionalizado), suministrado por CIBA SPECIALTY CHEMICALS
AEROSIL R-972 (Sílice hidrófoba), suministrado por Degussa
35 CITHROL 2DE-PEG 200 Erucate, suministrado por Croda

Ejemplo 1 - Preparación de formulaciones

La Formulación A se preparó añadiendo 50 g de SOLVENT BLUE-104, 3 g de AEROSIL R-972, 0,1 g de Doverphos S-9228T y 0,1 g de Irganox 1010 a 46,8 g de DIPLAST TM7-9 usando una mezcladora de alto cizallamiento.

- 40 La Formulación B se preparó añadiendo 50 g de SOLVENT BLUE-104, 3 g de AEROSIL R-972, 0,1 g de Doverphos S-9228T y 0,1 g de Irganox 1010 a 46,8 g de DIPLAST® TM/ST usando una mezcladora de alto cizallamiento.

La Formulación C se preparó añadiendo 60 g de SOLVENT BLUE-104 y 2 g de AEROSIL R-972 a 38 g de DIPLAST® TM/ST usando una mezcladora de alto cizallamiento.

La Formulación D se preparó añadiendo 60 g de SOLVENT BLUE-104, y 2 g de AEROSIL R-972 a 38 g de RV-5043 usando una mezcladora de alto cizallamiento.

La Formulación E se preparó añadiendo 62 g de SOLVENT BLUE-104, 0,1 g de Doverphos S-9228T y 0,1 g de Irganox 1010 a 37,8 g de Dierucato de PEG 200.

5 Ejemplo 2 - Métodos generales para incorporar formulaciones en PET para la producción de fibras

El aparato para uso en los métodos se muestra en la figura 1, que muestra una tolva 1 para alimentar aditivo, en la boca de alimentación, en una extrusora que contiene PET. Alternativamente, el aditivo se puede inyectar en la masa fundida de PET en la posición 2, usando un aparato de inyección 4. La presión del cabezal de la matriz se puede evaluar en las posiciones 3. La mezcla se hila a través de un cabezal de hilado 6.

10 En los ejemplos descritos más abajo, las formulaciones líquidas se incorporaron en la fibra de PET en la boca de alimentación. Se usó una línea de producción de fibra piloto (línea de producción piloto FET número de serie C0037) usando un único husillo Ø30 mm, Relación L/D 24:1, con una Relación de compresión de la punta mezcladora removible 2,5:1, a una producción de 3 kg/h, usando una hilera de 72 orificios a una relación de estiramiento de 3:1, con velocidades de los rodillos de 300 m/min (inferior), 600 m/min (medio), 900 m/min (superior). Esto dio un diámetro de fibra final de ~20 µm.

15 Las formulaciones líquidas se pueden añadir a la extrusora en la boca de alimentación (posición 1) a escala de laboratorio revistiendo manualmente una cantidad establecida de peletes poliméricos con la formulación, y mezclando para proporcionar peletes revestidos uniformemente. Estos peletes revestidos se añadieron a la tolva en la boca de alimentación. En una escala de producción, el mezclamiento de las formulaciones líquidas con los peletes poliméricos se puede lograr mediante el uso de una premezcladora.

20 La Hebra Parcialmente Orientada (POY) se produjo usando PET suministrado directamente desde un reactor de polímero, que se peletizó antes de los ensayos a escala de laboratorio. Este polímero se secó previamente (120°C durante 4 h, seguido de 165°C durante 8 h, haciéndolo girar a una presión de 1 mbar), y se añadió a la extrusora a una producción de 5 kg/h. La hebra de 270 dtex se produjo usando una velocidad de hilado de ~3000 m/min, y se aplicó un enfriamiento rápido a 22°C.

La POY se estiró a fin de alcanzar un alargamiento final de alrededor de 30%, necesario para el procesamiento adicional en un tejido. El estiramiento se realizó en dos etapas sobre placas y rodillos godet calentados, a temperaturas de 150°C y 160°C respectivamente.

30 Antes del estiramiento, las bobinas de POY se almacenaron durante la noche en condiciones climáticas estándar (20°C/65% r.h.). Para el estiramiento, se usó una devanadora de estiramiento piloto ZINSER, y la relación de estiramiento se ajustó a 1:1,65.

35 Se obtuvieron varios metros de un tejido de punto en una máquina de tejer circular LUKAS, y el tejido se sometió a una graduación de calor en la que alrededor de un metro se sometió a un proceso de graduación de calor estándar en un dispositivo de vapor acolchado MATHIS (vapor a alta temperatura: 95% Tiempo de tratamiento a 190°C: 1 Minuto). Los tejidos se trataron entonces para la limpieza con detergente no iónico, a fin de retirar los aceites del acabado de la hilatura y del tricotado. Después se secaron usando aire a temperatura ambiente.

Ejemplo 3 - Ensayo de las formulaciones

40 Se tomaron medidas de tensión usando un Tensiómetro Hounsfield Serie HTE M o un Statimat M automático (Textechno.). Con el Hounsfield, una muestra de 72 hebras (135 mm de largo) se extendió a 150 cm/min usando una celda de carga de 100N. Con el Statimat, una muestra de una sola hebra (200 mm de largo) se extendió a 400-500 mm/min (para dar un tiempo de ensayo de ~20 s) usando una celda de carga de 100 N. Se tomaron 25 medidas por bobina, para obtener resultados promedio.

Los resultados se proporcionan en la Tabla 1.

Tabla 1

Muestra de referencia de POY	Denier/dtex	Alargamiento/%	Fuerza/cN	Tenacidad (cN/tex)
Virgen	270	125	575	21
Formulación A @2%	270	125	595	22
Formulación B @2%	270	125	600	22
NB: dtex = decitex, que es una medida del peso del hilo por longitud de unidad. Denier es otro término para el peso de la fibra, que se conoce en la industria.				

Muestra de referencia FDY	Denier/dtex	Alargamiento/%	Tenacidad (cN/tex)	Módulo (cN/tex)
Virgen	168	33	32	680
Formulación A @2%	168	32	35	769
Formulación B @2%	168	31	35	773

Se produjeron muestras igualmente buenas usando las Formulaciones C y D.

Ejemplo 4 - Solidez del tinte en el lavado

- 5 La solidez del tinte en el lavado se determina usando un "sándwich" de 10x4 cm² de tamaño que se cosió en un lado con un tejido de referencia de PET Dacron blanca y por el otro lado con un tejido de referencia 400-4E de algodón blanco, ambos del mismo tamaño. Para cada tejido teñido, se preparó un sándwich como este, y cada uno se colocó en un vaso de precipitados de 100 ml. Se añadieron licor de lavado, que contiene 4 g/l de polvo de lavado estándar ECE, y 1 g/l de bicarbonato sódico, en una relación de licor de 1:50. El vaso de precipitados se cerró y se hizo girar durante 30 min a 60°C. Después, el sándwich se aclaró, y los tejidos se separaron para secarlos al aire ambiente.

La medida de la solidez se lleva a cabo según DIN EN ISO 105-C06, mientras que la diferencia de color en forma de "marca de solidez" se refiere a la muestra teñida respectiva antes del ensayo de solidez en el lavado.

Ejemplo 5 – Solidez en el planchado

- 15 Según DIN 54 022 para la determinación de la solidez en el planchado, se usó un aparato HANAU Fixotest. Cada muestra teñida (tamaño 11 x 5 cm) se sometió a calor seco de 150°C durante 15 segundos junto con dos capas de un tejido de lana (altura 3 mm) por debajo y un tejido 400-E4 de algodón acompañante por arriba, mientras este sándwich se colocó entre las placas calientes del aparato de ensayo. La medida y evaluación de la solidez se llevan a cabo como ya se ha descrito anteriormente para la solidez del tinte en el lavado. Los resultados para los Ejemplos 4 y 5 se proporcionan a continuación.

Muestra	Solidez en el lavado		Solidez en el planchado en un tiempo de exposición de 15 segundos	
	ΔE	Marca de solidez	ΔE	Marca de solidez
Formulación A @2%	0,48	5	0,41	5
Formulación B @2%	0,62	4-5	0,62	5

En cada caso, las muestras exhiben excelentes propiedades de firmeza.

Ejemplo 6 - Ensayo de uniformidad

- 25 El ensayo de Uster es una medida de la uniformidad del hilo, puesto que mide la capacitancia entre dos placas a medida que una longitud dada del hilo viaja entre ellas. Una discrepancia en el grosor del hilo da un cambio en la lectura. La medida de Uster es una medida de la variación de todo el hilo a partir del valor medio. El valor de la covarianza da una indicación en cuanto a la variación de este valor. Los resultados de las muestras azules se muestran a continuación:

100 m/min, tiempo de ensayo 5 min, presión 3,0 bares

Muestra	Um(%)	Varianza del resultado (%)
Virgen	2,69	3,44
Formulación A @2%	2,98	3,68
Formulación B @2%	2,43	3,07

- Debe apreciarse a partir de los resultados que, ventajosamente, no existen diferencias significativas en el alargamiento entre el polímero virgen hilado y el polímero hilado con las formulaciones que incluyen colorante como se describe. Se observó un incremento favorable en la tenacidad, lo cual indica un ligero impacto positivo de la formulación en el polímero. Esto se compara favorablemente frente a un vehículo, tal como erucato de PEG 200, en el que se observan disminuciones significativas en las propiedades físicas del polímero con la adición al polímero. Cuando se añade mediante inyección en estado fundido, la Formulación E (ejemplo comparativo) disminuyó las propiedades de hilado de la fibra, a velocidades de adición de ~2%. Se observaron más filamentos rotos. La variancia en las propiedades físicas fue relativamente alta, indicando una mala dispersión - áreas del portador sin dispersar dentro de la matriz polimérica. También fue difícil alcanzar la carga requerida de pigmento dentro de la fibra final usando este vehículo.
- 10 El procedimiento descrito es particularmente adecuado para polímeros de grado de fibra, y tiene uso específico en un procedimiento por el cual el polímero se hila directamente desde el reactor. El polímero producido de esta manera tiende a tener una IV baja (-0,65), y la adición de líquido provoca la degradación de la estructura polimérica, que hace muy difícil el hilado de la fibra. El procedimiento y la formulación esquematizados en esta solicitud permiten la recuperación de las características del polímero, y por lo tanto la capacidad de hilado y las propiedades de tensión.
- 15 **Ejemplo 7 - Compatibilidad**
- Para evaluar la compatibilidad del vehículo en PET, se moldeó una cantidad dada del vehículo en PET (C93) usando un BOY 22M con un molde de placa de dos etapas (perfil de 26 mm), usando los siguientes parámetros:
- Temperaturas en °C - 285, 280, 275, 275
- Velocidad del tornillo - 300 rpm
- 20 Contrapresión - 50 BARES
- Presión máxima de inyección - 160 BARES
- Las placas resultantes se midieron para determinar el % de turbidez en un espectrofotómetro Minolta CM-3700d usando el programa de expectro-igualación de turbidez (ASTM D1003), que implica vaporizar instantáneamente la parte delgada de la placa contra un fondo blanco y negro para obtener una cifra de turbidez en %.
- 25 Los vehículos compatibles dan una cifra de turbidez de <50% a un nivel de adición de 1%, y típicamente se pueden añadir a niveles de hasta 3% antes de que se detecte >50% de turbidez. Los vehículos incompatibles dan típicamente un alto % de valor de turbidez, incluso a velocidad de adición bajas - tal como se indica anteriormente.

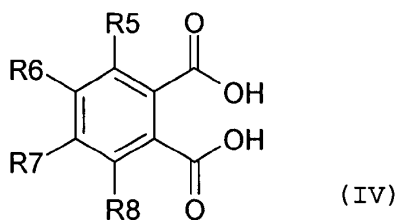
REIVINDICACIONES

1. Un método para introducir un aditivo en un material polimérico, que comprende:

A) seleccionar una formulación líquida que comprende un aditivo y un vehículo que comprende un ácido tri- o dicarboxílico alifático o aromático unido covalentemente mediante enlaces de éster a dos o más cadenas;

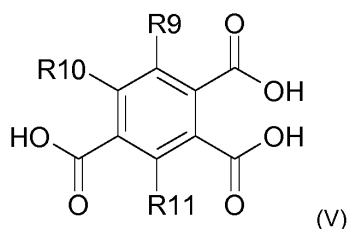
5 B) poner en contacto la formulación líquida con dicho material polimérico en un aparato de procesamiento en estado fundido.

en el que dicho ácido carboxílico es de fórmula general



10 en la que R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo éster, o un grupo alquilo opcionalmente sustituido.

2. Un método según la reivindicación 1, en el que dicho ácido carboxílico es de fórmula general



en la que R⁹, R¹⁰ y R¹¹ representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo éster, o un grupo alquilo opcionalmente sustituido.

15 3. Un método según la reivindicación 1 o reivindicación 2, en el que dicho vehículo comprende un trimelitato.

4. Un método según cualquier reivindicación anterior, en el que dicho vehículo tiene un punto de ebullición mayor que 285°C, y un peso molecular en el intervalo de 500 a 4200 g/mol.

20 5. Un método según cualquier reivindicación anterior, en el que dicha formulación líquida se dosifica en dicho material polimérico cuando el material polimérico se encuentra en un estado fundido, y dicha formulación líquida se inyecta a una presión en el intervalo de 5 a 120 bares en el material polimérico, en el que se proporciona un medio de mezclado para facilitar el mezclado de la formulación líquida y el material polimérico.

6. Un método según la reivindicación 5, en el que dicho medio de mezclado comprende una mezcladora de transferencia de cavidad.

25 7. Un método según cualquier reivindicación anterior, en el que, aguas abajo del punto de contacto de la formulación líquida y el material polimérico, se proporciona un medio de hilado para hilar el material polimérico para definir fibras.

8. Un método según cualquier reivindicación anterior, en el que dicho material polimérico que se pone en contacto en el método se suministra directamente desde un reactor en el cual el material polimérico se produce en una reacción de polimerización.

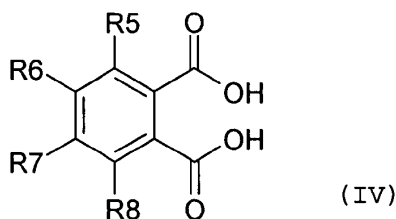
30 9. Un método según cualquier reivindicación anterior, en el que el vehículo es tal que la turbidez es menor que 50% cuando se mide como se describe en el Ejemplo 7.

10. Un método según cualquier reivindicación anterior, en el que dicho material polimérico es un poliéster.

11. Un método según cualquier reivindicación anterior, en el que dicho material polimérico es poli(tereftalato de etileno).

35 12. Una formulación líquida para la adición a un material polimérico, comprendiendo dicha formulación líquida un vehículo y un aditivo seleccionado de colorantes, estabilizantes, deslustrantes, agentes antiestáticos, abrillantadores ópticos, coadyuvantes del procesamiento, aditivos reflectantes de la luz, aditivos anti-manchas, modificadores de la

fricción, antioxidantes y aditivos anti-inflamabilidad, comprendiendo dicho vehículo un ácido tri- o dicarboxílico alifático o aromático unido covalentemente mediante enlaces de éster a dos o más cadenas, en el que dicho ácido carboxílico es de fórmula general



- 5 en la que R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo éster, o un grupo alquilo opcionalmente sustituido;
- en la que dicha formulación líquida incluye al menos 5% de un colorante, en la que la cantidad total de aditivos en dicha formulación líquida está en el intervalo de 39-60% en peso, y dicha formulación líquida incluye al menos 20% en peso de dicho vehículo, e incluye 60% en peso o menos de dicho vehículo.
- 10 13. Una formulación según la reivindicación 12, en el que dicho vehículo comprende un trimelitato, y dicho aditivo comprende un tinte.
14. Un producto en forma de una fibra de poliéster, en el que dicho producto incluye vehículo libre, siendo dicho vehículo como se describe en cualquier reivindicación anterior;
- 15 15. Un método para producir una fibra, comprendiendo el método introducir un aditivo en un material polimérico usando una formulación líquida que comprende un aditivo y un vehículo que comprende un ácido tri- o dicarboxílico alifático o aromático unido covalentemente mediante enlaces de éster a dos o más cadenas; e hilar el material polimérico que incluye el aditivo para producir una fibra mayor que 5 m.

