

AÑO 1959

Expediente núm. 246900



246900

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

246900

**PATENTE DE** INTRODUCCION,

## MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** introduccion por 10 años, en España

a favor de

LA SEDA DE BARCELONA, S. A., de nacionalidad

española domiciliado en BARCELONA,

calle de Avda. José Antonio, núm. 654

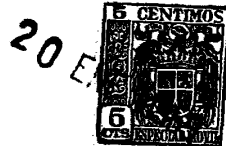
por:

Procedimiento para la fabricación de fibras sintéticas,

Nº 11614

Agente Sr. BOLIBAR

JE.



2469 00

P A T E N T E   D E   I N T R O D U C C I O N  
=====

a favor de

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

por:

"Procedimiento para la fabricación de fibras sintéticas".  
-----

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

La presente patente se refiere a la fabricación de fibras sintéticas y más concretamente tiene por objeto un procedimiento para la fabricación de fibras sintéticas que reúnen condiciones muy superiores a las de las fibras

20 ENE.

248900



sintéticas usuales de poliamidas. Las fibras obtenidas por este procedimiento son flexibles, tenaces y elásticas en grado muy superior a las fibras de poliamidas, y presentan además un elevado grado de orientación a lo largo de su  
5 eje.

El procedimiento objeto de esta patente, consiste en esencia en hacer reaccionar un ácido dibásico con un alcohol dihidrico para obtener el éster monómero correspondiente. Luego se polimeriza o condensa este éster para  
10 obtener un poliéster o superpolimero lineal de elevado peso molecular y una vez obtenido este superpolimero se procede a la hilatura del mismo, para lo cual se quebranta o granula el superpolimero en pequeños fragmentos, se funden estos fragmentos e, inmediatamente de fundidos, se  
15 inyecta el superpolimero fundido por medio de una bomba, a través de una hilera, y por último se estiran, en caliente, los hilos obtenidos.

Antes de describir detalladamente el procedimiento objeto de esta patente, será ventajoso para una mejor  
20 comprensión de este procedimiento, referirse a ciertas definiciones y consideraciones sobre la producción de los polímeros de condensación lineal ya conocidos.

El vocablo "condensación" se usa para nombrar cualquier reacción que ocurra con la formación de nuevos  
25 enlaces entre átomos no unidos, y con eliminación de ciertos elementos ( $H_2$ ,  $N_2$ , etc.) o de moléculas simples ( $H_2O$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $HCl$ , etc.).

Los polímeros de condensación son compuestos formados por la mutua condensación de un número determinado  
30 de moléculas similares para formar una molécula única y

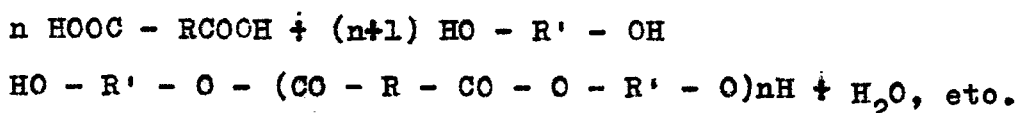
246900<sup>20</sup> EN



los polímeros lineales son compuestos cuyas moléculas son de largas cadenas, construidas a partir de unidades repetidas. Los polímeros de condensación lineal son polímeros lineales formados por reacciones de condensación  
5 como las indicadas anteriormente.

Así, pueden formarse poliésteres por la autoesterificación intermolecular de hidroxiácidos y pueden formarse también por la acción dibásicos sobre alcoholes dihidricos.

10 Estos últimos poliésteres son los que interesan para la ejecución del procedimiento de esta patente y su formación puede indicarse por la formula siguiente:



15 Puede observarse, que los compuestos de partida contienen cada uno de ellos solamente dos grupos funcionales capaces de participar en la condensación. En la presente memoria se designarán estos compuestos con el nombre de compuestos bifuncionales y sus reacciones con el nombre  
20 de reacciones bifuncionales.

El procedimiento de la presente patente no se refiere en general a las condensaciones polifuncionales, sino solamente a las condensaciones bifuncionales.

25 Es un hecho característico de las condensaciones bifuncionales, como las indicadas en la reacción anterior, que presenten la posibilidad teórica de producir moléculas de longitud infinita, es decir, que la molécula obtenida sea capaz de reaccionar consigo misma para producir una nueva molécula dos veces más larga y así sucesivamente, de manera que continuando este acoplamiento progresivo se podría obtener finalmente, en teoría, una molécula de longi-



2469 00

tud infinita.

En la práctica existen varios factores que pueden interrumpir este progresivo acoplamiento antes de que las moléculas se hayan desarrollado a una longitud excesivamente grande. Estos factores pueden ser los siguientes:

1º La reacción puede ser intramolecular en cualquier fase, (Por ejemplo, puede dirigirse a la formación de un anillo).

2º Los grupos funcionales terminales, responsables del acoplamiento progresivo, pueden ser destruidos o mutilados a través de dichas reacciones.

3º Pueden existir factores mecánicos, tales como la solubilidad y efectos cinéticos.

Del estudio de las reacciones de este tipo definidas anteriormente como condensaciones bifuncionales, resultan los siguientes hechos:

Estas reacciones son por lo general exclusivamente intermoleculares en cada fase, y los grupos terminales responsables de la reacción inicial, están aún presentes en los extremos de la molécula obtenida. Generalmente, la interrupción del acoplamiento progresivo a través de la reacción intramolecular, es decir, de la formación del anillo, solo ocurre en la formación de anillos de 5 átomos, menos frecuentemente en la formación de anillos a 6 átomos y raramente en la formación de anillos de 7 o de 3 átomos.

La pérdida o mutilación de los grupos terminales a través de dicha reacción, ocurre solamente cuando se adoptan unas condiciones experimentales inapropiadas, por ello en muchos casos no se evita teóricamente la posibilidad de que se produzcan moléculas excesivamente largas en con-



densaciones bifuncionales.

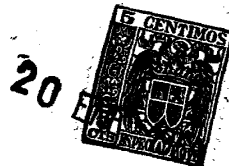
2 4 6 9 0 0

5 Es ya conocido que reacciones tales como esterificación, esterintercambio, formación de amidas, eterificación, formación de anhídrido o formación de acetal, son reacciones reversibles y que pueden terminarse por la separación de los productos de reacción a medida que se forman, pero de los hechos mencionados arriba, se desprende que si la reacción reversible es una condensación bifuncional, el grado de totalización de la reacción regularizará el tamaño de la molécula en el producto polímero; cuanto más completa es la reacción mayor es la longitud de la molécula y teóricamente la reacción únicamente puede considerarse absolutamente completa cuando la molécula producida es infinitamente larga.

15 Mediante el procedimiento de esta patente las reacciones de este tipo se llevan a un grado de totalización extraordinario para la obtención de superpolímeros lineales sintéticos de condensación, a partir de los cuales se obtienen fibras tenaces y flexibles muy apropiadas para la industria textil.

20 Para una mejor comprensión de la naturaleza del procedimiento de esta patente haremos referencia a la siguiente comparación de las propiedades y procedimiento de obtención de un polímero lineal de condensación usual y del superpolímero de condensación lineal, obtenido según el procedimiento de la presente patente.

25 Es ya conocido que el poliéster succinato de etileno, puede obtenerse calentando juntamente ácido succínico y etilenglicol; si el calentamiento se lleva finalmente a cabo bajo un elevado vacío, el poliéster que se obtiene



246900

tiene un peso molecular de alrededor 3.000. Este material es un sólido opaco, quebradizo, que funde a unos 100°C en forma líquida muy viscosa, se disuelven fácilmente en ciertos disolventes, por ejemplo cloroforme y puede ser precipitado o cristalizado en forma de un polvo blanco microcristalino. Este material tiene poca utilidad y es relativamente frágil y quebradizo.

De acuerdo con el procedimiento de esta patente, se somete este poliéster a condiciones por las cuales se favorece una ulterior reacción de esterificación o esterintercambio que, al mismo tiempo, da lugar a una completa y efectiva separación de cualquier posible producto volátil. Este reacción se efectúa preferiblemente calentando este polimero a unos 200 °C en un destilador molecular, en un equipo autoblave industrialmente equivalente, durante varios días. Durante la reacción se separa una pequeña cantidad de material volátil y el poliéster que queda como residuo, resulta tener un peso molecular muy elevado, considerable superior a 10.000. Teóricamente, este efecto es debido a una continuación del acoplamiento inicial bifuncional, por ejemplo los grupos terminales de las moléculas poliésteres iniciales reaccionan con otros para producir moléculas todavía más largas.

En cualquier caso, es un hecho que el nuevo producto aunque tiene un gran parecido con el poliéster inicial en cuanto a su composición analítica y su comportamiento químico, difiere sin embargo profundamente del polimero inicial en sus propiedades físicas. El superpoliéster obtenido es una masa en alto grado tenaz, dura y flexible. Es opaca y si se la calienta a unos 100°C funde



246900

y se vuelve transparente, pero la masa fundida a esta temperatura es tan viscosa que no presenta tendencia a fluir. Cuando se pone en contacto con disolvente, este material absorbe disolvente y se hincha antes de su disolución, dando finalmente soluciones de elevada viscosidad. El destilador molecular que se emplea en este procedimiento para la transformación del poliéster, consiste esencialmente en una vasija con vacío elevado provista de un condensador situado a una distancia de la superficie de evaporación, menor que el paso libre medio de las moléculas evaporadas. Debe observarse que en la destilación molecular donde hay disposiciones para la captura de la mayoría de las moléculas que se escapan en sus primeros pasos libre, la situación es radicalmente diferente a la destilación ordinaria en la cual la separación de las moléculas que se escapan dependen de una presión de vapor apreciable, del compuesto que se destila y una consecuente corriente de vapor desde la superficie de destilación, suficiente para impedir el retorno. Por tanto la destilación ordinaria falla como medio para desplazar el equilibrio cuando la presión de vapor de la substancia que se destila cae por debajo de un valor necesario para mantener una corriente continua de vapor.

Empleando un destilador molecular, la destilación se conduce bajo una presión muy baja con un condensador dispuesto de manera que la distancia desde la superficie de destilación al condensador sea menor que el paso libre medio de las moléculas destiladas a la presión y temperatura fijadas. Bajo estas condiciones cualquier molécula que se escape de la superficie de destilación lleva consigo una gran probabilidad de alcanzar el condensador sin entrar

20 EM

246900



en colisión con otra molécula. El condensador se mantiene a una temperatura tal que la tendencia de las moléculas a escapar del destilador es despreciable.

5 Una forma conveniente de destilador molecular consiste en un tubo o vasija en el fondo del cual se calienta la sustancia a destilar, y un segundo tubo ajustado fuertemente en el cuello del primer tubo y extendiéndose dentro de él de manera que el fondo del segundo tubo, el cual forma la superficie de condensación, está dentro de la distancia requerida desde la superficie de destilación. El destilador comprende medios para refrigerar el segundo tubo y para hacer el vacío en la cámara formada por las paredes internas del primer tubo y las paredes externas del segundo tubo.

15 El funcionamiento del destilador molecular puede completarse para favorecer la reacción, haciendo pasar un gas inerte o un vapor orgánico sobre el polímero fundido. Puede también efectuarse la reacción en el seno de un disolvente, con o sin la adición de catalizadores, y con o sin disposiciones para producir la destilación del disolvente y el retorno del mismo después de la separación de los productos volátiles que han destilado con él.

25 Pueden obtenerse en la práctica, los superpolímeros a que se refiere esta patente, partiendo de un derivado del ácido bibásico, (por ejemplo, el ester dimetílico), en lugar del propio ácido. Ello puede ventajosamente lograrse por razones técnicas la purificación del ácido bibásico. En estos casos, de reacción de policondensación propiamente dicha, ha de ir precedida de una reacción de intercambio de ester, en la que se eliminan los primitivos sustitui-



246900

yentes del ácido (En el caso de haber empleado ester dime-  
tilico, se eliminará alcohol metilico al intercambiarse  
por el glicol). En esta reacción de intercambio de ester,  
muchas veces tiene lugar algo de policondensación.

5 El producto obtenido de esta manera, se somete  
a la policondensación propiamente dicha durante la cual  
tiene lugar, por destilación, una eliminación del alcohol  
dihídrico empleado. Esta reacción puede efectuarse prác-  
ticamente en dos fases; una fase inicial a presión atmos-  
férica y una segunda fase bajo un alto grado de vacío.

10 Una propiedad especialmente valiosa y notable  
de los superpolímeros según el procedimiento de esta pa-  
tente, consiste en su capacidad de ser hilados o estira-  
dos formando hilos o fibras, muy tenaces y flexibles, que  
15 en algunos aspectos, especialmente en sus propiedades elas-  
ticas y en su tenacidad, tanto en mojado como en seco, son  
muy superiores a las fibras sintéticas de poliamidas. Es-  
ta capacidad parece depender de la extraordinaria facili-  
dad con que estos poliésteres admiten un elevado grado de  
20 orientación permanente bajo la acción de un estirado me-  
cánico.

La transformación de estos poliesteres en hilos  
o fibras, se efectúa según esta patente hilando el polies-  
ter fundido, para lo cual se le hace pasar a presión a  
25 través de una hilera mantenida a temperatura apropiada  
y una vez solidificados los hilos obtenidos de esta mane-  
ra, se les somete a un estirado mecánico en caliente que  
determina la orientación de las moléculas y comunica al  
hilo sus propiedades y elasticidad.

30 Este estirado se efectúa preferiblemente en una



máquina separada de la máquina de hilar, una vez el hilo esta ya solidificado o coagulado y a una temperatura que varia según el poliester de que se trate, y que es importante para lograr el resultado deseado. Para este estirado pueden emplearse diferentes medios mecánicos, por ejemplo, puede hacerse pasar el hilo ya solidificado, sobre rodillos que giran a velocidades diferentes, o bien se le puede obligar a pasar en zigzag por entre una serie de varillas fijas, o se le puede conducir alrededor de una serie de rodillos cuyas velocidades tangenciales aumentan progresivamente.

En todos los casos, como se ha indicado antes, es importante la temperatura a que se efectua el estirado. Desde el punto de vista de la estructura molecular, este estirado, es un proceso para introducir una cierta magnitud de orientación de las cadenas moleculares, y solo puede realizarse satisfactoriamente a una temperatura superior al "punto de transición de segundo orden" cuya temperatura varia según el poliester de que se trate. Los polimeros no cristalinos, a baja temperatura son sólidos relativamente duros y parecidos a vidrio, pero si se les calienta, al llegar a una temperatura determinada para cada polímero, sufren un cambio brusco en ciertas propiedades como coeficiente de expansión, calor especifico, conductividad térmica, comprensibilidad, modulo de elasticidad, y constante dieléctrica. La temperatura a que tiene lugar, para cada polímero, este cambio brusco, se denomina temperatura o punto de transición de segundo orden, En los polímeros que pueden ser obtenidos en forma amorfa y en forma cristalina, este punto



248900

de transición de segundo orden es siempre más elevado para la forma cristalina que para la forma amorfa.

El estirado mecánico de los hilos obtenidos según el procedimiento de esta patente, ha de efectuarse, para obtener buenos resultados, a una temperatura superior a este punto de transición de segundo orden, que para los poliésteres de que se trata es de 69°C. en estado amorfo y de 81°C. en estado cristalino.

Como comparación puede indicarse que el punto de transición de segundo orden de la poliamida 66 es de 47°C. en estado cristalino, lo que hace que esta poliamida pueda estirarse en frío, o mejor dicho, sin necesidad de calentarla, porque el mismo rozamiento debido al estirado, ya hace que los hilos alcancen esta temperatura.

En cambio los hilos obtenidos por este procedimiento se han de calentar para que el estirado se efectúe a la temperatura conveniente antes indicada.

Procediendo del modo indicado, se obtienen hilos, cuya elasticidad es tal que si se les estira un 4% durante un minuto, recobran por lo menos el 80% de su alargamiento durante el primer minuto de relajación.

==N==O==T==A==

Se reivindica como objeto de esta patente:

1) Procedimiento para la fabricación de fibras sintéticas, que consiste en hacer reaccionar un ácido dibásico con un alcohol dihidrico, o derivados de los mismos, para obtener el éster monómero correspondiente, poli-



condensar este ester hasta obtener un superpoliester y luego proceder a la hilatura de este superpoliester haciéndolo pasar en estado fundido a través de una hilera y sometiendo luego los hilos ya sãlidificados a un estirado mecánico, mientras se les calienta.

2) Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque la policondensación del ester monomero se efectua calentando este ester monomero a una temperatura de unos 280°C y con un grado de vacio muy elevado, hasta llegar a obtener un peso molecular superior a 10.000.

3) Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el estirado en caliente de los hilos se efectua a una temperatura superior al punto de transción de segundo orden del poliester de que se trate.

4) Procedimiento segun las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se eligen convenientemente los productos de partida, de manera que el superpoliester obtenido tenga un punto de transición de segundo orden superior a 60°C.

5) Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el estirado mecánico de los hilos se efectúa a una temperatura superior a 70°C.

6) Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque si se somete los hilos obtenidos a un estirado de 4%, durante un minuto, recobran por lo menos 80% de su alargamiento durante el primer minuto de relajación.

246900

20 E



7) Procedimiento para la fabricación de fibras sintéticas.

Esta memoria consta de trece páginas escritas por una sola cara.

BARCELONA, 20 ENE. 1959

P.A.