



PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case Nº. F.16844/17120/17121/17258/17259

300662

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para el tratamiento de artículos moldeados, fabricados partiendo de un poliéster cristalizabile"

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, Inglaterra.

Este invento se refiere a un tratamiento para la modificación de superficies de artículos moldeados tales como filamentos, fibras, tejidos, películas y similares, constituido por poliésteres sintéticos cristalizables.

5.



300662

El tratamiento superficial de artículos

- moldeados de poliesteres esencialmente lineales, -
cristalizables, con agentes para modificar las propie-
dades de los artículos, especialmente agentes -
5. sintéticos, es bien conocido. Este tratamiento se
ha aplicado de dos modos generales: o bien el agen-
te se acopla permanentemente a la superficie, por
enlaces covalentes nuevamente formados, como en el
caso de injerto de radicales, de determinados trata-
10. mientos con isocianatos, o los tratamientos caliza-
dos mediante bases o ácidos, tales como los que se
describen en las solicitudes pendientes de patente
británica núms. 48.930/62 y 14.589/63, o el agente
se sostiene libremente por fuerzas de tensión pola-
15. res o superficiales u otras fuerzas de energía rela-
tivamente baja. Los poliesteres a causa de su natu-
raleza relativamente no-polar, no desarrolla fuer-
zas muy elevadas, con agentes para el tratamiento -
superficial con el segundo método, y consiguiente -
20. mente ha resultado difícil el aplicar un tratamien-
to superficial de poliesteres para obtener un efec-
to que sea permanentemente y muy resistente con res-
pecto al lavado, restregado, limpieza en seco y -
otros procesos a que los artículos derivados pueden
25. tenerse que someter. Se ha descubierto un método pa-
ra modificar la superficie de artículos derivados -
de poliesteres esencialmente lineales, cristaliza-
bles, que proporcionan una modificación prácticamen-
te permanente, muy resistente con respecto al lava-
30. do, restregado, limpieza en seco y otros procesos y,

300662



sin embargo, no implica la formación de nuevos enlaces covalentes con la superficie existente del artículo.

- De acuerdo con este invento, se proporciona un artículo moldeado de poliéster de un poliéster sintético y cristalino, que está dotado de una estructura superficial que contiene grupos activos - enlazados por grupos que contienen enlaces éster o amida a unidades repetidas de poliéster idénticas a las unidades repetidas que constituyen los segmentos cristalinos de la estructura interna del artículo moldeado, y que se acoplan a la estructura interna del artículo moldeado, por co-cristalización con segmentos cristalinos de poliéster de la estructura interna; los mencionados grupos activos se eligen por lo menos de uno de los siguientes; grupos ácidos, grupos básicos, grupos sal ionizable, grupos polímeros acuo-solubles, tal como se ha definido, grupos anti-oxidantes, grupos que absorban luz ultravioleta de longitudes de onda comprendidas entre 290-400 mμ y la disipen de modo inocuo para el artículo moldeado, grupos que contengan grupos acuo-repetentes sobre la base de silicio o fluor, grupos tintóreos, grupos polímeros que contengan una serie de radicales hidroxilo alcohólicos, y grupos que contengan una serie de radicales -CO-NH-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- De acuerdo además con este invento, se proporciona un procedimiento para el tratamiento de artículos moldeados, constituidos por poliéster esencialmente lineal, cristalizabile, con un compues-
- 30.

300662, 5



- to polímero cristalizable e insoluble en agua, en el que el compuesto polímero cristalizable contiene dentro de una molécula única, (A) unidades repetidas idénticas a las que forman las partes cristalizables del poliéster, suficientes para comunicar cristalizabilidad al compuesto y, (B) por lo menos un grupo activo que sirva para modificar la superficie del artículo moldeado eligiéndose dicho grupo activo de, por lo menos, uno de los siguientes: un grupo ácido, -
5. un grupo básico, un grupo sal ionizable, un grupo polímero acuo-solvatable como se definió, un grupo antioxidante, un grupo que absorba luz ultravioleta de longitud de onda 290-400 mμ y la disipe de modo inocuo para el artículo moldeado, un grupo que contenga grupos acuo-repelentes sobre la base de silido o fluor, un grupo tioréico, un grupo polímero que contenga una serie de radicales hidroxilo alcohólico, y un grupo polímero que contenga una serie de radicales -CO-NH-, teniendo el mencionado compuesto polímero cristalizable un punto de fusión superior a 100°C medido por la temperatura de desaparición de la birrefringencia, y realizándose dicho tratamiento por aplicación del compuesto polímero cristalizable a la superficie del artículo moldeado, y sometiendo éste, con el compuesto, a un tratamiento térmico a una temperatura superior a 90°C.
10. 15. 20. 25.

Además, de acuerdo con este invento, se proporciona una dispersión estable de un polímero en agua, siendo dicho polímero dispersado un copolímero bloque o de injerto, un primer componente polímero -

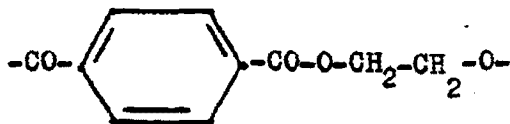
30.



300662

del cual es un poliéster cristalino, y un segundo -
 componente polímero del cual se solvata, por el -
 agua. Estas dispersiones estables son especialmente
 adecuadas para la aplicación a artículos moldeados -
 tales como filamentos, fibras, tejidos y películas
 obtenidos de un polímero que tiene unidades repeti -
 das que son químicamente idénticas con el primer com -
 ponente polímero de la dispersión estable del políme -
 ro en el agua.

- 5.
10. Se comprenderá que los artículos moldea -
 dos pueden contener otros materiales además del po -
 liéster, por ejemplo, pueden ser una mezcla prepara -
 da de poliéster con fibras de algodón. Los polieste -
 res esencialmente lineales, cristalizables, suscepti -
 bles de tratarse de acuerdo con este invento compren -
 den los poliésteres y copoliésteres formadores de fi -
 bras y de películas, derivados de poli(tereftalato -
 de etileno), poli(tereftalato de tetrametileno), po -
 li(tereftalato de 1,4-bismetilenociclohexano) poli(
 naftaleno-2,6-dicarboxilato de etileno), y poli(dife -
 noxietano-4,4'-dicarboxilato de etileno). En el caso
 de poli(tereftalato de etileno) la unidad repetida -
 cristalizable tiene una estructura.
- 15.
- 20.
- 25.



30. y en copoliésteres que contengan unidades de terefta



300662

- lato de etileno, la unidad cristalizable repetida es la misma, a condición de que la proporción de unidades de tereftalato de etileno sea suficientemente elevada. Los poliésteres y copoliésteres que contienen por lo menos 80 moles % de poli(tereftalato de etileno), se ha demostrado que son comercialmente útiles de modo especial. Los copolímeros especiales de poli(tereftalato de etileno, que han encontrado algunas aplicaciones industriales y a los que puede aplicarse este proceso, comprenden aquellos en los que el adipato, el sebacato, el isoftalato o el sulfoisoftalato sustituyen al tereftalato; el óxidietileno o el poli(oxietileno) sustituyen el etileno; el p-oxietoxibenzoato o p-oxibenzoato, sustituyen al tereftalato; el pentaeritritol, glicerol o sus derivados, se introducen para formar puntos de cadenas ramificadas o se introduce monoalquil poli(oxietileno) glicol, para limitar la longitud de las cadenas. Se ha comprobado también el éxito comercial del poli(1,4-bismetileno-ciclohexano tereftalato). Por la denominación "esencialmente lineal", se indica que el polímero no tiene ramas o presenta un grado inferior de ramificación en cadenas, insuficientes para hacer que el poliéster insoluble en disolvente que disuelvan el polímero sin ramificar.
5. n
10. A
15. A
20. A
25. A

Quando en esta Memoria se hace referencia a compuestos polímeros cristalizables que contengan unidades repetidas idénticas a las que constituyen las partes cristalizables del poliéster tratado, suficientes para comunicar cristalizabilidad al com -

30. A

300662



A

- puesto, se indica que el compuesto, de naturaleza co-
polímera u oligómera, cuando se examina en la forma
cristalina, produce un tipo de difracción de rayos X
que contiene reflexiones que son idénticas a las re-
flexiones más elevadas producidas por el poliéster -
5. en su forma cristalina. Se comprenderá que el tipo -
de difracción de rayos X producido por el compuesto,
puede contener también reflexiones adicionales debi-
das a cualesquiera otros componentes cristalinos que
10. puedan hallarse presentes. Así, por ejemplo, cuando
se halla presente un segmento cristalino poli(oxi-
etileno), las reflexiones atribuibles a este segmento -
se hallan también presentes en el tipo de difracción
de rayos X del compuesto. Además, cuando el compues-
15. to utilizado es de naturaleza oligómera, y se emplea
una mezcla de estos materiales oligómeros, los oligó-
meros de peso molecular inferior pueden introducir -
reflexiones adicionales en el espectro, o pueden re-
forzar algunas reflexiones con respecto a otras; así,
20. por ejemplo, un poliéster de bajo peso molecular con
grupos extremos que sean grupos activos, es realmen-
te una mezcla de oligómeros que tiene grupos extre-
mos activos y puede contener por ejemplo compuestos
con unidades tereftaloilo insuficientes, por molécula,
25. además de los que tienen unidades tereftaloilo -
suficientes, por molécula, para ser útiles en este -
invento; las figuras de difracción de rayos X de la
mezcla, contienen reflexiones debidas a estos com-
puestos de peso molecular reducido, además de las -
30. que corresponden a las reflexiones proporcionadas -

300662



por los componentes que son útiles para este invento.

- En algunos casos, en los que los segmentos de poliéster (o sea las sucesiones de unidades repetidas) son cortos, y el grado de cristalinidad es con si guientemente, bajo, las figuras de difracción de rayos X, pueden observarse solamente con dificultad. La adecuación del compuesto, puede determinarse por la temperatura en que desaparece la birrefringencia cris talina desaparece cuando el polímero cristalino se ob serva en una etapa, mediante un microscopio polarizador. Así, por ejemplo, cuando el único componente - cristalizabile distinto, presente, es un segmento poli li etilénico, que tiene un punto de fusión cristalina inferior a 70°C, si el material cristalino birrefringente se observa que funde por encima de 100°C, este material cristalino ha de derivarse de los segmentos de poliéster. Para que el copolímero posea una duración elevada en la superficie de poliéster, la tempe ratura de pérdida final de birrefringencia ha de ser superior a 100°C. y con preferencia, mayor que 150°C. En los casos en que se halle presente otro segmento cristalino que funde a una temperatura elevada, por ejemplo si se usa un copolímero bloque poliéster/poli li amida en el que los segmentos poliéster y poli li amida son cristalizables, la temperatura de pérdida final de birrefringencia no es por sí misma un ensayo suficiente para la presencia o ausencia de cristalinidad del poliéster, y puede en tal caso ser necesario el examinar el espectro de difracción de rayos X del material cristalizabile, para decidir si la cris
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



300662

talinidad poliestérica presente conseguirá hacer -
que el compuesto sea adecuado para el tratamiento de
acuerdo con este invento.

- El grupo activo presente en el compuesto
5. polímero cristalizabile, puede ser sencillo o polímero, y puede hallarse presente en forma grupo final - en la molécula, o puede acoplarse a otros grupos en una o en varias posiciones. Desde luego, puede hallarse presente más de un grupo activo en la molécula del compuesto cristalizabile, y pueden estar también presentes otros grupos que no comuniquen cristalizabilidad ni modificación superficial alguna.
- 10.

- El efecto de incorporar un grupo ácido como grupo activo en el compuesto polímero cristalizabile, es el hacer que la superficie del artículo moldeado sea receptiva para los materiales básicos tales como polímeros y copolímeros básicos, o tintes de esta índole. El efecto de incorporar un grupo básico como grupo activo en el compuesto polímero cristalizabile, es hacer la superficie del artículo moldeado receptiva para los materiales ácidos, tales como polímeros y copolímeros ácidos, o tintes ácidos.
- 15.
- 20.

- Los grupos ácidos o básicos pueden incorporarse al compuesto polímero cristalizabile, en forma de sus sales ionizables o de ácido o base sin neutralizar.
- 25.

- El grupo ácido o sal del mismo puede ser un ácido relativamente débil o una sal de ácido relativamente débil, tal como un ácido carboxílico,
- 30.

300662



o puede ser un ácido relativamente enérgico o una sal de ácido relativamente enérgico, tal como un ácido - sulfónico o fosfónico. Los ácidos enérgicos y sus sales, son especialmente eficaces para modificar las propiedades superficiales de los artículos moldeados.

Los grupos acídicos o sales de los mismos pueden derivarse de un material monómero; así, por ejemplo, el compuesto cristalizabile puede contener grupos extremos acídicos, tales como grupos ester p-sulfobenzóico, o grupos acídicos difuncionales, tales como grupos ester 5-sulfoisoftálico. El grupo ácido o sal del mismo, puede derivarse de un material polímero, tal como poli(5-sulfoisoftalato de etileno). El compuesto cristalizabile puede ser un copolímero bloque o de injerto.

En el caso en que el grupo activo es un grupo básico o una sal de un grupo básico, se prefiere que el grupo básico sea nitrogenado. El grupo o los grupos básicos nitrogenados pueden ser derivados de un material monómero; así, por ejemplo, el compuesto cristalizabile puede contener grupos extremos básicos tales como N,N-dimetil hidrazida o ester dimetilamino-etílico, o grupos básicos difuncionales - tales como grupos N-metildietanolamina ester. Los grupos básicos nitrogenados, pueden derivarse de un material polímero tal como polietileno imina o poli(aminotriazol), en cuyo caso el compuesto cristalizabile puede ser un copolímero bloque o de injerto. El grupo o grupos básicos nitrogenados, puede contener

300662



grupos básicos primarios, secundarios, terciarios o cuaternarios.

- El efecto de incorporar un grupo polímero acuo-solvatable, consiste en hacer la superficie -
5. del artículo moldeado hidrófila y, por tanto, moja -
ble por el agua. La suciedad, especialmente cuando -
se une a los artículos moldeados por sustancias olea -
ginosas, se separa más fácilmente mediante agua o de -
tergentes acuosos, cuando la superficie del artículo
 10. moldeado se hace más hidrófila, y la nueva adhe -
rencia de la suciedad en el medio detergente, se reduce
también. Como resultado, los artículos tratados se -
lavan con mayor facilidad y de modo más eficiente -
que los artículos sin tratar. Un efecto ulterior de
 15. la incorporación de un grupo acuo-solvatable, consis -
te en aumentar la capacidad de que los adhesivos, go -
mas y aprestos, incluyendo los aprestos textiles, se
adhieran a la superficie del artículo moldeado. En -
el caso de hilos de filamentos, permite que el hilo
 20. se utilice para la preparación de urdimbres sin some -
ter primero los hilos a una operación de torcido.

- Por grupo polímero acuo-solvatable se indica un grupo polímero derivado de un polímero so -
luble en agua de peso molecular medio 300 como míni -
25. mo, excepto que en el caso en que el grupo polímero
acuo-solvatable es un grupo polioxialquileno, éste -
se deriva de un glicol polioxialquilénico de un peso
molecular medio del orden de 300 a 6.000 inclusive, y
la relación de viscosidad del compuesto polímero -
 30. cristalizable, medida en una solución al 1 %. en or -

300052



toclorofenol a 25°C. se encuentra entre los límites -
de 1,1 a 1,5.

- Así, por ejemplo, son adecuados para usar
se como grupos activos, los grupos polímeros deriva -
dos de polímeros solubles en agua tales como poli(al -
5. cohol vinílico), poli(éter vinilmetílico), poli(N,N -
dimetil acrilamida), metilcelulosa o hidroxietilcelu -
losa. Los grupos polímeros derivados de poli(oxialqui -
leno)glicoles solubles en agua, son adecuados para -
10. utilizarse como grupos activos. Los grupo polioxi -
alquileo adecuados, incluyen: polioxi -
etileno, polioxi -
propileno, polioxitrimetileno, polioxitetrametileno,
polioxi -
butileno, y copolímeros de los mismos.

- Cuando el grupo activo que sirve para mo -
15. dificar la superficie del artículo moldeado es un gru -
po polioxi -
etileno, son más adecuados los grupos polio -
xi -
etilenos derivados de glicoles polioxi -
etilénicos -
con un peso molecular medio de 300-6.000, y se prefie -
re especialmente emplear grupos polioxi -
etilénicos de -
20. rivados de glicoles polioxi -
etilénicos que tengan un
peso molecular medio del orden de 1.000 a 4.000 inclu -
sive. Se observará que cuando se hace referencia a -
grupos polioxi -
etilénicos derivados de un glicol polio -
xi -
etilénico especial, éste no implica necesariamente
25. el empleo de este glicol polioxi -
etilénico determina -
do, en la preparación del compuesto polímero cristali -
zable, significando en cambio que el grupo polioxi -
eti -
lénico junto con los elementos del agua, es equivalen -
te en peso molecular al glicol polioxi -
etilénico deter -
30. minado; así, por ejemplo un grupo polioxi -
etilénico -

300652



con un peso molecular de 282 se deriva de un glicol polioxietilénico de peso molecular 300.

- Constituye una característica de este -
invento el que no es necesario que el compuesto po-
límico cristalizabile utilizado en el tratamiento,
5. sea por esencia susceptible de formar artículos mol-
deados tales como fibras o películas y, desde lue-
go, se prefiere utilizar un compuesto polímico cris-
talizable que "per se" no es susceptible de formar
10. fibras, aunque pueden usarse compuestos polímicos -
cristalizables susceptibles de formar artículos mol-
deados.

- En el caso particular de que el grupo -
activo es un grupo polioxiálquilénico, se utiliza
15. un compuesto polímico cristalizabile definido por
una Relación de Viscosidad, medida en una solución
al 1 % de ortoclorofenol a 25°C, del orden de 1,1
a 1,5. No se acusan propiedades útiles de formación
de fibras y películas, por los compuestos polímicos
20. cristalizables con los grupos activos y con Relacio-
nes de Viscosidad de éste orden. Los compuestos po-
límicos cristalizables con Relaciones de Viscosidad
superiores a estas cifras, aunque eficaces, preci-
san un tratamiento térmico mas prolongado en contac-
25. to con la superficie del artículo moldeado, y son -
bastante mas difíciles de dispersar en medios acu-
sos, y mas difíciles de manejar en solución y en es-
tado fundido, que los compuestos polímicos cristali-
zables con Relaciones de Viscosidad del orden indi-
30. cado.

300662



- Cuando el grupo activo es un grupo polioxi-etileno, los compuestos polímeros cristalizables - de que se trata, contienen de 10 a 50% en peso de - unidades repetidas de tereftalato de etileno, junto
5. con 90 a 50% en peso de unidades repetidas de tereftalato de polioxi-etileno derivadas de un glicol polioxi-etilénico de un peso molecular medio de 1.000 a 4.000, siendo la Relación Molar de unidades de tereftalato de etileno a unidades de tereftalato de polioxi-etileno, de entre 2:1 y 6:1.
- 10.

- Constituye una característica especialmente útil de los compuestos polímeros cristalizables en los que se hallan presentes grupos polímeros acuo-solvatables como grupos activos, el que forman
15. fácilmente dispersiones estables en agua, y que estas dispersiones son estables sin adición de ningún agente convencional de dispersión. Un método adecuado y fácil para la formación de estas dispersiones, consiste en tratar el compuesto polímero cristaliz-
20. ble en forma de fusión, en agua enérgicamente agitada. En el caso en que el grupo polímero acuo-solvatable sea un grupo polioxi-etilénico, la temperatura - del agua ha de regularse cuidadosamente durante la - adición del compuesto polímero cristalizable, fundi-
25. do, y después de ella, con objeto de obtener dispersiones fluidas de un elevado contenido de sólidos. Por ejemplo, se prefiere una temperatura del agua de 40-60°C, al preparar dispersiones de copolímeros que contenga grupos polioxi-etilénicos, derivados de glicoles polioxi-etilénicos de peso molecular medio -
- 30.



300662

1.540, y una Relación Molar de unidades tereftalato de etileno a unidades tereftalato de polioxietileno, de 5:2.

- Cuando un artículo moldeado de poliéster
5. se dota de una estructura superficial que contenga - grupos polioxialquilénicos acuo-solvatables como gru - pos activos, se prefiere que la estructura superfi - cial sea suficiente para dar una concentración de po -
10. lioxialquileno del orden de $1,0 \times 10^{-5}$ g/cm² a $5,0 \times 10^{-4}$ g/cm² de superficie del artículo moldeado.

- Una aplicación especial de este invento, comprende un tratamiento de artículos moldeados que contengan poli(tereftalato de etileno) cristalizabile con una Relación de Viscosidad medida en una solu -
15. ción al 1 % en ortoclorofenol a 25°C, superior a 1,5, con una dispersión acuosa de un compuesto polímero cristalizabile no formador de fibras y que contenga unidades de tereftalato de etileno suficientes para proporcionar cristalizabilidad al compuesto y conten -
20. ga también un grupo activo que sirva para modificar la superficie del artículo moldeado después del tra - tamiento, y en el que el mencionado compuesto crista - lizable, no formador de fibras, sea un copolímero - que contenga de 10 a 50 % en peso de unidades repeti -
25. das de tereftalato de etileno junto con 90-50 % en - peso de unidades repetidas de tereftalato de polio - xietileno, que se hayan derivado de un glicol polio - xietilénico, de un peso molecular medio de 1.000 a 4.000, estando comprendida entre 2:1 y 6:1 la Rela -
30. ción Molar de unidades tereftalato de etileno a uni -

300662



dades de tereftalato de polioxietileno, y siendo de 1,10 a 1,50 la Relación de Viscosidad del copolímero, y siendo superior a 100°C. el punto de fusión del compuesto, medido por la temperatura de desaparición

5. de la bi-refringencia, en el que el tratamiento se realiza aplicando una dispersión acuosa del compuesto polímero cristalizabile en presencia de un antioxidante, y sometiendo a continuación el artículo moldeado con el compuesto, a un tratamiento térmico a una temperatura superior a 90°C. para conseguir una capa duradera del compuesto sobre el artículo moldeado.

- Los grupos antioxidantes adecuados para usarse como grupos activos, comprenden grupos derivados de antioxidantes orgánicos tales como fenoles es téricamente impedidos, aminas aromáticas o compuestos orgánicos de azufre. Un ejemplo de un grupo antioxidante adecuado para usarse como grupo activo, es el grupo ditiopropionilo que puede introducirse convenientemente en el compuesto polímero cristalino incorporado un ester de ácido ditiopropiónico en la etapa de intercambio de esteres de la preparación.

- Los grupos que absorben la luz ultra-violeta de longitudes de onda comprendidas entre 290 y 400 μ y la convierten en formas de energía inocuas para el poliester, se utilizan para disminuir la degradación de poliesteres por la luz ultra-violeta y esto resulta especialmente util para poder encontrar estos grupos en la superficie del poliester, dado que en esta posición ejercen el mayor efecto esta

300662



bilizador. Los grupos adecuados para usarse de este modo, incluyen las ketonas ortohidroxiaromáticas y los benzotriazoles N-ortohidroxiarfílicos, que absorben longitudes de onda del orden de 290-400 mμ.

5. Los grupos acuo-repelentes sobre la base de silicio y fluor, adecuados para usarse como grupos activos, comprenden grupos silicona polímera y grupos fluorocarbono polímeros derivados de polímeros de silicona o de polímeros de fluorocarbono
10. que tengan un peso molecular medio de 300 como mínimo.

- Por un grupo tintereo, se indica un grupo orgánico que absorbe luz de una o mas frecuencias en la región visible de 4.000 a 7.500 unidades Angstrom de longitud de onda; se indica también, dentro de esta definición de grupos tintéreo, un grupo que absorbe luz de la región ultra-violeta del espectro y la omite en la región visible, para ejercer un efecto de blanqueo o abrillantado. No es necesario que el grupo tintéreo contenga grupos que proporcionen un grado de substantividad para el artículo poliesterico moldeado, dado que la parte cristalizable del compuesto polímero cristalizable, proporciona esta substantividad.
- 15.
- 20.

25. Puede emplearse un solo compuesto polímero cristalizable de peso molecular determinado, y por conveniencia se han indicado estos compuestos como de naturaleza oligómera, aunque se comprenderá que estos compuestos únicos cristalizables, no son verdaderamente oligómeros, dado que contienen grupos
- 30.

300602



- activos tal como se ha definido. Es sin embargo mucho mas conveniente preparar y utilizar una mezcla de compuestos polímeros cristalizables, de peso molecular distinto tal como se obtiene por polimerización de condensación de los precursores de las unidades cristalizables repetidas, con precursores de los grupos activos, o por degradación de un poliéster cristalizable previamente formado, con un precursor de un grupo activo. Asi, el ejemplo 1. muestra de que modo un compuesto polímero cristalizable adecuado, que contiene grupos activos sulfoisofталato acídicos puede prepararse por polimerización en condensación, y el Ejemplo 3. indica de que modo puede prepararse un compuesto polímero cristalizable y adecuado, que contenga grupos activos dimetilhidrazida básicos, por degradación de un poliéster cristalizable previamente formado. Se prefiere utilizar una mezcla de compuestos polímeros cristalizables, de peso molecular variable con preferencia a un compuesto polímero único cristalizable, de peso molecular definido, pero al hacer referencia a un compuesto polímero cristalizable, quedan incluidos en la significación de esta palabra tanto el compuesto único de peso molecular definido como la mezcla de compuestos polímeros cristalizables de pesos moleculares distintos pero que contienen los mismos grupos componentes.
5. ción de condensación de los precursores de las unidades cristalizables repetidas, con precursores de los grupos activos, o por degradación de un poliéster cristalizable previamente formado, con un precursor de un grupo activo. Asi, el ejemplo 1. muestra de
 10. que modo un compuesto polímero cristalizable adecuado, que contiene grupos activos sulfoisofталato acídicos puede prepararse por polimerización en condensación, y el Ejemplo 3. indica de que modo puede prepararse un compuesto polímero cristalizable y adecuado, que contenga grupos activos dimetilhidrazida básicos, por degradación de un poliéster cristalizable previamente formado. Se prefiere utilizar una mezcla de compuestos polímeros cristalizables, de peso molecular variable con preferencia a un compuesto polímero
 15. único cristalizable, de peso molecular definido, pero al hacer referencia a un compuesto polímero cristalizable, quedan incluidos en la significación de esta palabra tanto el compuesto único de peso molecular definido como la mezcla de compuestos polímeros cristalizables de pesos moleculares distintos pero que contienen los mismos grupos componentes.
 - 20.
 - 25.

El compuesto polímero cristalizable puede ser un polímero lineal o un polímero de cadena ramificada. En el caso de ser un polímero de cadena ramificada, la ramificación se obtiene incorporando pun-

- 30.

300662



- tos de ramificación de cadena en grupos derivados de compuestos copolimerizables con una funcionalidad de de 3 o mas. Por funcionalidad de un compuesto se indica el número de grupos funcionales reactivos por molécula. Así, un compuesto con 3 grupos funcionales reactivos por moléculas se dice que es trifuncional o que tiene una funcionalidad de 3. El trimetilolpropano, y el trimesato de trimetilo, son ejemplos de compuestos trifuncionales adecuados para usarse en la preparación de compuestos polímeros cristalizables ramificados, por polimerización de condensación. Los compuestos copolimerizables polímeros, que tienen una funcionalidad de 3 o mas, pueden emplearse para introducir cadenas ramificadas, y éstas pueden tener grupos activos, como en el caso de condensados glicerol/óxido de etileno o pentaeritritol/óxido de etileno, que tienen funcionalidades de 3 y 4 respectivamente.

- El compuesto polímero cristalizabile puede ser un copolímero fortuito, o puede ser un copolímero bloque, o un copolímero de injerto. En general, cuando el grupo activo es a su vez polímero, el compuesto polímero cristalizabile será un copolímero bloque o de injerto, y cuando el grupo activo no es polímero, el compuesto polímero cristalizabile será corrientemente un copolímero fortuito, pero como variante puede ser un copolímero bloque o de injerto. Cuando el grupo activo no es polímero y aparece solamente como grupos extremos en el compuesto polímero cristalizabile, tal como en el Ejemplo 3, el compues-

300602



to polímero cristalizabile no es, estrictamente un co polímero en absoluto, siendo mas bien un homopolímero con grupos finales activos.

- Desde luego es posible aplicar un compuesto polímero cristalizabile que contenga mas de un grupo activo, o aplicar junto o consecutivamente dos o mas compuestos polímeros cristalizables que contengan grupos activos diferentes.
- 5.

- El compuesto o los compuestos polímeros cristalizables, pueden aplicarse al artículo moldeado en forma de material fundido, o como solución en un plastificador para el poliester en tratamiento, o en forma de una solución en un disolvente que no plastifique el poliester tratado, o como una suspensión o dispersión del compuesto o compuestos en un medio líquido. Un método especialmente sencillo para la aplicación del compuesto o compuestos, es partiendo de una dispersión en agua con medio acuoso, y éste es un método de aplicación especialmente preferido.
- 10.
- 15.

- Se comprenderá que aunque para el fin de este invento es esencial que el compuesto polímero sea cristalizabile, no es esencial que el compuesto polímero se aplique a la superficie del artículo moldeado, en forma cristalina. Así, cuando el compuesto polímero cristalizabile se aplica en forma fundida o disuelta, no es cristalino durante la aplicación. Análogamente, aunque es esencial para los fines de este invento, que el artículo moldeado contenga o comprenda un poliester cristalizabile, esencialmente lineal, no es esencial que el compuesto polímero
- 20.
- 25.
- 30.

300062



5. cristalizable se aplique a la superficie mientras el artículo moldeado está en forma cristalina. En tales casos, desde luego, es necesario que la cristalinidad se desarrolle en el compuesto polímero cristalizabile y en el artículo moldeado, después de la aplicación.

10. Con objeto de obtener un tratamiento superficial duradero, es esencial calentar el compuesto en contacto con la superficie del artículo moldeado. Cuando se utiliza una solución o dispersión del compuesto polímero cristalizabile, el disolvente o fase continua, puede retirarse por el mismo tratamiento térmico o por otro anterior, o puede dejarse evaporar antes del tratamiento térmico. El compuesto
15. puede aplicarse también directamente desde una fase continua, por ejemplo utilizando técnicas normalmente aplicadas para teñir con tintes dispersados. La temperatura precisa para obtener un tratamiento superficial duradero es superior a 90°C y con preferen-
20. cia, ha de exceder de 150°C. Evidentemente, la temperatura no ha de ser tan elevada que funda o deteriore al artículo moldeado; así pues las temperaturas superiores al punto de fusión del artículo moldeado pueden aplicarse solamente durante periodos muy
25. cortos.

Especialmente cuando el grupo o los grupos activos son afectados por el oxígeno atmosférico a la temperatura del tratamiento térmico, resulta útil realizar éste en presencia de un antioxidante,
30. que puede hallarse presente en forma de grupo activo

300662



en un compuesto polímero cristalizabile como se ha -
descrito ya. Puede tambien hallarse presente como
compuesto separado, disuelto o dispersado en la com-
posición en tratamiento.

5. La presencia de un antioxidante resulta especialmente importante cuando, como grupos acti -
vos, están presentes grupos polioxialquilénicos. Co -
mo antioxidantes adecuados, se han descrito muchas
clases de compuestos adecuados para estabilizar po -
10. liésteres, y resultan eficaces, en general, para es -
tabilizar grupos activos polialquilénicos, durante
el tratamiento superficial. Al considerar los mas
adecuados en esta aplicación, es preciso que cum -
plan la condición de que al antioxidante ha de ser
15. estable y eficaz a la temperatura empleada en el -
tratamiento térmico, y no ha de dar lugar a color -
ni olor indeseables. Por ejemplo, el Santonox R -
(Marca Comercial Registrada Monsanto) o Irganox 858
(Marca Comercial Registrada Geigy) se prefieren al
20. pirogalol o al dietilditiocarbamato de cinc por no
producir descoloración. Una combinación de 2 o mas
antioxidantes puede proporcionar mejores resultados
que cualquier antioxidante solo. Así, por ejemplo,
una mezcla de dinonilditiocarbamato de cinc, con -
25. 2- -metilciclohexil-4,6-dimetilfenol, es mas eficaz
que cualquier antioxidante utilizado solo.

Los ejemplos siguientes en los que to -
das las partes y porcentajes son ponderales, aclara
este invento, sin limitarlo en modo alguno.



300662

EJEMPLO 1.

- Aclara la preparación de un compuesto -
polímero cristalizabile que contenga gru-
pos activos constituidos por sales de un ácido, por
5. ejemplo sulfo-isoftalato de sodio, y el tratamiento con el mismo.
- Se mezclaron y se calentaron juntas -
53,7 partes de tereftalato de dimetilo, 9,1 partes
de su ifoisoftalato de sodio dimetilo; 43 partes de
10. glicol etilénico; 0,049 partes de acetato cálcico -
semi-hidratado y 0,025 partes de trióxido de antimo-
nio; se desprendió metanol, y se separó por destila-
ción hasta haber eliminado la cantidad teórica del
mimo. Se agregó 0,09 partes de ácido fosforoso, y
15. se retiró por destilación el exceso de glicol y el
residuo se polimerizó sometido a presión reducida a
282°C, hasta obtener un polímero con una Relación -
de Viscosidad de 1,42 (medida en una solución al 1%
en o-clorofenol, a 25°C). El polímero contenía uni-
dades repetidas de poli(tereftalato de etileno),
20. suficientes para cristalizar; la figura de difrac-
ción de rayos X, era característica de un polímero
que contenía poli(tereftalato de etileno) en forma
cristalina.
25. El polímero se dispersó en agua para
dar una dispersión al 10 %, y esta se foulardeó en
una tela tipo tafetan de 100 % de "terilene" R.T.M.,
que se pasó por el mangle y se sometió a tratamien-
to en un horao para proporcionar un 3% de sólidos,
30. en peso, en la tela. La temperatura de tratamiento

300662



térmico, y el período de duración del mismo, variaron de 150-200°C. y de 5-10 minutos. El tejido tratado tenía un tacto basto y era resistente a la deformación. Se teñía fácilmente en su superficie con tintes básicos tales como Verde Malaquita, para proporcionar un color verde uniforme intenso.

Muestras de la tela tratada se sometieron a ciclos de 30 lavados en seco, cada uno de ellos constituido por un lavado de 6 minutos en una solución al 0,07 % de "Persil" (R.T.M.) detergente, a 60°C. en una máquina de lavar "Hoover", se aclararon en agua, se sometieron a tres tratamientos de secado rotativo y se secaron en un secador de volteo en aire caliente a 60°C. Después del último ciclo de lavados, las telas conservaban todavía el tacto basto y se tiñeron superficialmente con Verde Malaquita; esto demostró que el tratamiento superficial era muy resistente al tratado. El tejido de Terileno no se teñía por el Verde Malaquita.

20. EJEMPLO 2.

Aclara la preparación de un compuesto polímero cristalizabile con dos grupos activos, a saber un grupo polioxi-etileno acu-soluble y un grupo sal de ácido que es el sulfoisofталato sódico, y el tratamiento con el mismo.

Se hicieron reaccionar, con desprendimiento de metanol, 77,6 partes de tereftalato de dimetilo, 62 partes de glicol etilénico, 77 partes de carbowax 1.540, glicol polietilénico, 14,9 partes de sulfoisofталato de sodio dimetilo, 0,06 par-

300662



te de acetato cálcico semi-hidratado, 0,03 parte de trióxido de antimonio y 0,077 parte de 2,6-dimetil-4- α -metil ciclohexil fenol que luego se polimerizaron en el Ejemplo 1, hasta obtener un polímero con una Relación de Viscosidad de 1,25 (medida en una solución al 1 % de o-clorofenol, a 25°C). Este polímero contenía unidades de poli(tereftalato de etileno) suficientes para cristalizar.

- El polímero se dispersó en agua para proporcionar una dispersión al 5 %, se añadió 2 % de pirogalol (sobre la base del polímero) y la dispersión se foulardeó en una tela tipo tafetán de 100 % de poli(tereftalato de etileno) que se pasó por el mangle y se sometió durante 5 minutos a un tratamiento térmico a 180°C. para proporcionar un 2,8 % en peso de polímero sobre el tejido. La tela tenía una resistencia eléctrica de $2,1 \times 10^4$ mega-ohmios (medida en dirección longitudinal en una muestra de 177,8 x 38,1 mm, a 65 % de humedad relativa). Después de 10 ciclos de lavado en seco, como se describe en el Ejemplo 1, la tela se aclaró en agua de conductividad $1,5 \times 10^3$ mus, se secó por rotación durante 2 minutos y se secó en máquina de voltear a 60°C. La resistencia eléctrica era de $2,7 \times 10^4$ mega-ohmios. Después de otros 20 lavados la resistencia había aumentado solamente a $1,7 \times 10^5$ mega-ohmios comparada con más de 10^7 mega-ohmios para tejido sin tratar. El tratamiento superficial, además, acusó una gran duración con respecto a los lavados.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



EJEMPLO 3.

300662

Aclara la preparación de un compuesto polímero cristalino que contiene un grupo

activo que es un grupo básico a saber dimetilhidracida y se halla presente en forma de grupo extremo, y en tratamiento correspondiente. Aclara también la preparación de un compuesto polímero cristalizabile, por degradación de un poliéster previamente formado.

- Se mezclaron y se sometieron al intercambio de esteres, hasta terminar el desprendimiento de metanol, 97 partes de tereftalato de dimetilo, ... partes de glicol etilénico, 0,075 parte de acetato cálcico y 0,04 parte de trióxido de antimonio. Después del intercambio de esteres, se agregó 0,035 parte de ácido fosforoso y a continuación, 20 partes de N,N-dimetilhidrazina disueltas en 80 partes de glicol etilénico. Se eliminó el glicol en exceso por destilación rápida a presión reducida y a 192°C. con nitrógeno que pasaba a través de la mezcla fundida.
- El producto se sometió a extrusión y se comprobó que tenía una Relación de Viscosidad de 1,08 (determinada en una solución al 1 % en ortoclorofenol, a 25°C), y un punto de fusión de 115-145°C (medido averiguando las condiciones en las que la mezcla perdía la birefringencia en la etapa caliente de un microscopio de polarización).

El producto se dispersó fácilmente en agua por molturación con gravilla; se preparó una dispersión al 6%, que se aplicó a una tela tipo tafetán del 100 % de poli(tereftalato de etileno) por foulardeo y

300662



- y paso por el mangle, y se trató durante 5 minutos a 185°C. La tela resultó fácilmente teñible en su superficie con tintes ácidos, pero el color se eliminaba por lavado con carbonato sódico acuoso al 5%. La tela tenía una resistencia eléctrica de $1,05 \times 10^5$ mega-ohmios (medida en una muestra de 177,8 x 38,1 mm y 65 % de humedad relativa). Después de 10 ciclos de lavado en seco, cada uno de ellos constituido por un lavado de 6 minutos en solución al 0,07 % del detergente "Persil" (R.T.M.) en una máquina lavadora "Hoover", aclarado en agua, tres tratamientos de secado rotativo y secado en una máquina de voltear, en aire caliente 60°, el tejido se aclaró en agua de una conductividad de $1,5 \times 10^{-3}$ mus secado rotativo durante 2 minutos y secado en tambor a 60°C. La resistencia eléctrica era de $3,2 \times 10^5$ mega-ohmios. Después de otros 20 lavados la resistencia había aumentado solamente a $5,6 \times 10^5$ mega-ohmios. Estos resultados indican que el tratamiento superficial acusa una elevada duración con respecto a los lavados y proporciona una útil actividad antielectrónica. Después de 30 lavados, la tela se hallaba teñido todavía superficialmente por tintes ácidos, por ejemplo "Carbolan", Marca Comercial Registrada, Azul B; el color se eliminó por lavado con alcalí, pero no lavado con agua o con solución de detergente como antes.

EJEMPLO 4.

30. Aclara la preparación de un compuesto polímero cristalizable que contiene un

300662



grupo activo constituido por un grupo básico, a saber, diacetato de polietileno N metil imino, y el tratamiento correspondiente.

- Se preparó un copolímero bloque de poli
5. (tereftalato de etileno) con poli(diacetato de etileno N-metil imino) calentando los homopolímeros de relaciones de viscosidad, respectivamente, 1,11 y 1,07 (solución al 1 % de polímero en o-clorofenol, a 25°C), juntos, en la Relación de 192.173 a 282°C.
 10. durante 5 minutos en atmósfera de nitrógeno. El copolímero era cristalino debiéndose la cristalinidad a las unidades de poli(tereftalato de etileno). El copolímero se dispersó en agua por molturación con bolas, para proporcionar una dispersión que contenía 10 % de copolímero. La dispersión se aplicó a un tejido tipo tafetán de 100 % de poli(tereftalato de etileno) como se describe en el Ejemplo 1. La tela estaba dispuesta para teñirse fácilmente en la superficie, con tintes ácidos, pero el color que eliminaba por lavado con alcalí.
 20. Después de 30 lavados realizados como se describe en el Ejemplo 1, la tela podía todavía teñirse con facilidad en la superficie mediante tintes ácidos indicando que el tratamiento superficial era muy duradero con respecto al lavado.

EJEMPLO 5.

- Aclara la preparación de un compuesto polímero cristalizabile que contenga un grupo activo acuo-solvatable de polioxietileno, y el tratamiento correspondiente. El compuesto se
- 30.

300662



aplica en forma de solución en un disolvente que constituye un plastificador para el artículo moldeado.

- Se mezclaron 97 partes de tereftalato de dimetilo, 31 partes de glicol etilénico y 187,5 partes de un glicol poli(oxietileno) de peso molecular medio 1.500, con el catalizador de intercambio de esteres, acetato de cinc dihidratado (0,035 parte) y se sometió todo ello al intercambio de esteres hasta que se hubo desprendido el volumen teórico de metanol. El producto cristalizó por enfriamiento; una muestra se calentó de nuevo en una etapa en caliente y empezó a fluir alrededor de 94°C., pero la cristalinidad (observada como birrefringencia) desapareció en una zona de hasta 165°C. La composición de este producto era de 4 unidades de dióxido de etileno, 4 unidades de tereftaloilo y una unidad de poli(oxietileno), de tal modo que aunque la composición real era la de una mezcla de compuestos, por término medio, cada molécula contenía 4 unidades de tereftalato de etileno y 1. unidad de poli(oxi-etileno). Dado que ésta puede situarse en el centro de una cadena o en el extremo, el número medio de unidades consecutivas de tereftalato de etileno, es inferior a 4.

- Una solución de 20 % de este compuesto en alcohol benéfico se utilizó como baño de foulardeo, a través del cual se foulardeó tela tipo tafetán del 100 % de poli(tereftalato de etileno); la tela se calentó a continuación en un basti

300662



5. dor estrincador a 150°C. durante 30 minutos. El tejido se lavó durante 30 minutos a 60°C. en un baño acuoso de lavado que contenía Lissapol C (Marca Comercial Registrada) en la proporción de 2 g/litro y carbonato sódico, en la cantidad de 1 g/litro. La tela en estas condiciones se lavó perfectamente con agua y se secó. El tejido tratado, al restregarse contra otra tela de poli(tereftalato de etileno) no daba origen a carga electroestática estable, mientras que una tela análoga no sometida a tratamiento, desarrollaba una elevada carga electroestática que persistía durante varios segundos y daba lugar a que el polvo, la suciedad y las cenizas fueran atraídas por la superficie. La tela sin tratar desarrollaba una carga electroestática con una media vida superior a 3 minutos, medida en un ensayador estático Hayok-Chronev (Amer. Dyestuffs Repr. 40, - 164, 1951), mientras que no se apreciaba carga electrostática alguna en la tela tratada. Esta se lavó
10. posteriormente con un detergente a 95°C. durante una hora y luego se lavó sin detergente; la tela así lavada desarrolló una carga electrostática de una medio vida de 4 segundos solamente. La tela tratada se dejaba mojar fácilmente por el agua, no ocurriendo lo mismo con la tela sin tratar.
15. 20. 25.

Se ha observado que una medición conveniente de la mojabilidad de la tela por el agua es la siguiente: se mojaron muestras de tela de 50,8 x 50,9 mm, con Shell Risella Oil 23 (Marca Comercial Registrada) que contenía Violeta Calcosperse B y luego

30.

300662



go se sumergieron en agua. El ángulo de contacto -
del aceite en la tela, se utilizó como medida de la
mojabilidad del tejido. Por ejemplo, en una tela -
sin tratar de poli(tereftalato de etileno) el ángu-
do de contacto entre el aceite y la tela era reduci-
do, mientras que en una tela tratada el ángulo de
contacto era elevado, y el aceite, en algunos ca-
sos, se desplazaba por completo de la tela, por el
agua.

10. EJEMPLO 6.

Aclara la preparación de un compuesto -
polímero cristalizabile que contiene un
grupo activo, constituido por un poli(grupoxietile-
no) acuo-solvatable que se halla presente como gru-
po extremo en el componente cristalizabile, y que
se aplica partiendo de una solución en un disolven-
te que actúa como plastificador para el artículo -
moldeado, así como el tratamiento con el mismo.

Se mezclaron con acetato de cinc 1 di
hidratado (0,035 partes), 97 partes de tereftalato
de dimetilo, 31 partes de glicol etilénico y 58 par-
tes de O-metil glicol poli(oxietileno) de peso mole-
cular medio 350, y se sometieron al intercambio de
esteres hasta haberse desprendido todo el volumen -
terrico de metanol. El producto cristalizó por en-
friamiento; una muestra recalentada en la etapa ca-
liente empezó a fluir alrededor de los 160° , pero -
la cristalinidad, (observada como bi-refringencia)
desapareció durante una zona de hasta 208°C . La -
composición de este producto era de 3 unidades de

300002



dióxido de etileno, 3 unidades de tereftaloilo, una unidad de metil poli(oxietileno) de tal modo que - aunque la composición real era la de una mezcla de compuestos, por término medio, cada molécula contenía 3 unidades de tereftalato de etileno y una unidad de metil poli(oxietileno). Dado que esta última unidad solo puede presentarse en los extremos de cadenas, el número medio de unidades consecutivas de tereftalato de etileno, en una molécula, es también de 3.

Una solución de 20 % de este compuesto en alcohol bencílico, se utilizó para tratar un tafetán del 100 % de poli(tereftalato de etileno) del modo descrito en el ejemplo 5. También en este caso la tela lavada no desarrolló una carga electrostática apreciable estable, cuando se frotó y se mostró por tanto resistente a la suciedad. El tejido tratado era además fácilmente mojable por el agua.

EJEMPLO 7.

Aclara la preparación de un compuesto - polímero cristalizabile que contiene un grupo activo acuosolvatable, consistente en un grupo poli(oxietileno) y que se halla presente en forma de grupo final, así como el tratamiento con el mismo; el compuesto cristalizabile se aplica partiendo de una dispersión acuosa.

Se repitió el ejemplo 2. pero con el contenido de metil poli(oxietileno) glicol aumentado - para dar una relación de dos unidades de tereftalato de etileno para una unidad de metil poli(oxieti-



300012

leno) glicol en lugar de 3:1 empleadas en el ejemplo 2. El producto cristalino empezó a fluir a 110°C, pero la cristalinidad desapareció durante una gama de hasta 193°C.

5. Una dispersión de 20% de este compuesto en agua se utilizó en lugar de la solución de alcohol bencílico en el baño de foulardeo del ejemplo 1. Después de esta operación y de los tratamientos de caldeo y lavado, la tela se lavó con agua y se secó. La tela se mojaba fácilmente con el agua y no desarrollaba carga electrostática estable al frotarse contra otra superficie de poli(tereftalato de etileno).
- 10.

EJEMPLO 8.

15. Este ejemplo aclara el empleo de un antioxidante con un compuesto de polímero cristalizable que contiene un grupo activo constituido por un grupo polioxietileno acuosoluble y ramificado, derivado de un condensado de glicerol-óxido de etileno con una funcionalidad de 3.
- 20.

25. Se calentaron juntas 194 partes de tereftalato de dimetilo, 62 partes de glicol etilénico que contenía 65 unidades de oxietileno por unidad de glicerol, y 0,07 partes de acetato de cinc dihidratado, con eliminación del metanol por medio de una columna fraccionadora hasta dejar de desprenderse metanol. El producto era un copolímero de una Relación de Viscosidad de 1,20 (medida en una solución al 1 % en ortoclorofenol a 25°C), se
- 30.

300662



ablandó a unos 95°C. y acusó bi-refringencia en la etapa caliente de un microscopio de polarización, - hasta 204°C. Este producto se dispersó en agua por molturación con gravilla.

5. Un tejido liso tipo tafetán de 100 % de poli(tereftalato de etileno, se foulardeó con la dispersión acuosa, para proporcionar un 3 % en peso de copolímero en el tejido. Este se calentó continuamente en un bastidor de estiraje, a 200°C. durante 5 minutos. Una sección análoga de tejido se trató del mismo modo, excepto que se añadió pirogalol (2 % en peso sobre la base del material dispersado) a la dispersión, antes del foulardeo. La resistencia longitudinal de muestras de 177,8 x 38,1 mm. de las telas tratadas se midieron con el 65 % de humedad relativa. Las telas se sometieron a continuación a una serie de 30 lavados en seco, cada uno constituido por un lavado de 6 minutos en una solución al 0,07 % de polvo de jabón comercial, a 60°C, en una máquina lavadora, se aclararon con agua, se sometieron a 3 tratamientos de secado por rotación, y luego se secaron en tambor y en aire caliente a 60°C. Después del tercer ciclo de lavados en seco, las telas se aclararon en agua de conductividad $1,5 \times 10^{-3}$ mus, se secaron por rotación durante 2 minutos y luego en tambor secador, a 60°C. Las resistencias eléctricas longitudinales de muestras de 177,8 x 38,1 mm. se midieron con una humedad relativa de 6,5 %. Se obtuvieron los resultados siguientes.
- 30.

300382



	Resistencia, megaohmios	
	Sin pirogalol	Con pirogalol
Tela lavada, sin tratar	1.6×10^6	2.5×10^4
Tela lavada tratada después de 30 ciclos de lavado en seco.	1.0×10^7	3.4×10^4

Se obtuvieron una conductividad notablemente aumentada, un resultado superior en cuanto a los antiestáticos, una capacidad de mojado mayor y una posibilidad de lavado más elevada tanto en la tela sin lavar como en la tela lavada, después de 30 ciclos de lavado en seco, en el caso de hallarse presente el antioxidante pirogalol.

5.

EJEMPLO 9.

10.

Aclara la preparación de un compuesto polímero cristalizabile dispersable en agua que contenga un grupo activo constituido por un grupo polioxietileno ramificado, derivado de un condensado pentaeritritol-óxido de etileno con una funcionalidad de 4 así como el tratamiento con el mismo.

15.

20.

Se calentaron juntas 174,2 partes de un condensado pentaeritritol-óxido de etileno que contenía 36,5 unidades óxido etileno por unidad pentaeritritol, 154,7 partes de tereftalato de dimetilo, 49,6 partes de glicol etilénico y 0,056 parte de ace

300662



- tato de cinc, con eliminación de metanol, por medio de una columna fraccionadora, hasta que no se desprendió más metanol. El producto era un copolímero que tenía una Relación de viscosidad de 1,34 (medida en una solución al 1 % en ortoclorofenol a 25°C) y que permaneció birrefringente en la etapa caliente de un microscopio de polarización, hasta 188°C. El producto se dispersó en agua por molturación con gravilla y se aplicó, con adición de piro-ralol, una tela de poli(tereftalato de polietileno como en el ejemplo 8. El tejido tratado se sometió a 30 ciclos de lavado en seco y se acondicionó como en el ejemplo 5 antes de la medición de la resistencia eléctrica que era de 4,5 por 10^4 megaohmios. La tela se mojaba fácilmente por el agua y no desarrollaba carga electrostática estable por frotación.
5. da en una solución al 1 % en ortoclorofenol a 25°C) y que permaneció birrefringente en la etapa ca -
10. liente de un microscopio de polarización, hasta -
188°C. El producto se dispersó en agua por moltura -
ción con gravilla y se aplicó, con adición de piro -
ralol, una tela de poli(tereftalato de polietileno
como en el ejemplo 8. El tejido tratado se sometió
a 30 ciclos de lavado en seco y se acondicionó como
en el ejemplo 5 antes de la medición de la resisten
cia eléctrica que era de 4,5 por 10^4 megaohmios. La
15. tela se mojaba fácilmente por el agua y no desarro -
llaba carga electrostática estable por frotación.

EJEMPLO 10.

- Aclara la preparación de un compuesto -
polímero cristalizabile, ramificado, de -
bido al empleo de pentaeritritol con una funcional -
dad de 4, y el tratamiento con el mismo.
- 20.

- Se calentaron juntas 194 partes de te -
reftalato de dimetilo, 55,1 partes de glicol etilé -
nico, 3,8 partes de pentaeritritol, 171,1 partes de
25. poli(oxietileno) glicol de peso molecular medio -
1.540, 0,151 parte de acetato de calcio semihidrata
do, y 0,171 parte del antioxidante "Topanol OC", -
con eliminación del metanol, por medio de una colum
na fraccionadora, hasta que no se desprendió más me
30. tanol. El producto era un copolímero con una rela -

300662



- ción de viscosidad de 1,14 (medida en una solución -
al 1 % en ortoclorofenol a 25°C) y que permaneció -
bi-refringente en la etapa caliente de un microscopio de polarización, hasta 201°C. El producto se dispersó en agua por molturación con gravilla y se aplicó, con adición de pirogalol a una tela de poli(tereftalato de etileno) como en el ejemplo 5, excepto que el tejido se calentó en un bastidor de estiraje, a 180°C. durante 5 minutos en lugar de 200°C. durante ese tiempo. El tejido tratado se sometió a 30 ciclos de lavado en seco y se acondicionó como en el ejemplo 8; la resistencia eléctrica se comprobó que era de $2,7 \times 10^4$ megohmios. El tejido se mojaba fácilmente con el agua y no desarrolló carga electrostática estable por frotación.

EJEMPLO 11.

- Aclara la preparación de un compuesto -
cristalizable que contiene un grupo activo constituido por un grupo poli oxietileno acuosoluble, derivado de glicol poli (oxietileno) de peso molecular medio 1.540, así como del tratamiento con el mismo.

- Se calentaron de 194°C. a 234°C. durante un período de 4,5 horas en el que se eliminaron por destilación 57 partes de etanol, 194 partes de tereftalato de dimetilo, 155 partes de glicol etilénico, 440 partes de glicol poli (oxietileno) de peso molecular medio 1540, 0,44 parte de 2,6-di-ter-butyl-4-metil fenol, 0,1512 parte de acetato de calcio y 0,0388 partes de trióxido de antimonio. Se añadió -

300662



- 0,141 parte de una solución de ácido fosforoso al 24,8 % en glicol etilénico, y el material fundido se trasladó a un tubo de polimerización calentado a 282°C. Después de eliminar por insuflación el exceso de glicol en una rápida corriente de nitrógeno, se redujo la presión a 0,1 mm. de mercurio, y se continuó la polimerización durante 15. minutos. El producto resultante (relación de viscosidad 1,21 medida en una solución al 1 % en ortoclorofenol a 25°C) se reblandeció a 40-50°C. y fundió a 198-200 °C. (como demostró la pérdida final de cristalinidad). El producto se fundió a 200°C. y se vertió en agua con agitación vigorosa para dar una dispersión al 10 % peso/volumen. A la dispersión de la solución en acetona, se le añadió un antioxidante, Irganox 858 (Marca Comercial Registrada Geigy) (1 % en peso con respecto a los sólidos dispersados).
- 5.
- 10.
- 15.

- Una tela tipo tafetán liso de 100 % de poli(tereftalato de etileno) se foulardeó con la dispersión acuosa para proporcionar un 3 % en peso de copolímero en el tejido. Este se calentó luego en un bastidor de estiraje a 200°C. durante 30 segundos. La tela se sometió a continuación a una serie de 80 ciclos de lavado en seco cada uno de ellos como se describe en el Ejemplo 8. Después del ciclo 80 de lavado en seco, la tela se aclaró con agua de conductividad $1,5 \times 10^{-3}$ mus, se secó por rotación durante 2 minutos y luego en tambor rotativo a 60°C. La resistencia longitudinal de una muestra de 177,8 x 38,1 mm y 65 % de humedad relativa, era de 7 x
- 20.
- 25.
- 30.

30066



10^4 megaohmios, y la tela acusaba todavía una capacidad de mojadura mejorada, y un desplazamiento del aceite por el agua, así como la ausencia de electrificación estática por frotación.

5. EJEMPLO 12.

Aclara el tratamiento duradero de una tela que contenía fibras de poli(tereftalato de etileno) y lana con el compuesto cristalizante del ejemplo 11.

10. Una tela tejida que contenía 55 % de fibras de poli(tereftalato de etileno) y 45 % de fibras de lana, se foulardeó para dar un 3 % en peso del copolímero en el tejido, con la dispersión descrita en el ejemplo 11, excepto que se añadió 0,15 % en peso con respecto a los sólidos dispersados, de lauril sulfato de sodio a la dispersión antes del foulardeo, y luego se le agregó 0,5 % en peso de los sólidos dispersados, del antioxidante Santonox R (Marca Comercial Registrada Monsanto) a la dispersión en forma de una solución al 50 % peso/volumen en glicol polietilénico 200 en lugar del antioxidante Irganox 858 (Marca Comercial Registrada Geigy). El tejido se calentó en un bastidor, a 170°C. durante 30 segundos. La tela tratada se sometió a 30 ciclos de lavado en seco y se acondicionó como en el ejemplo 8; la resistencia eléctrica se comprobó que era de $4,4 \times 10^4$ megaohmios comparada con $2,8 \times 10^6$ para la tela sin tratar. Después de este tratamiento el tejido era todavía fácilmente mojado por el agua y el aceite se desplazaba fácilmente por el agua, del tejido.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



EJEMPLO 13.

300662

Aclara el tratamiento duradero de un tejido que contenía fibras de tereftalato de polietileno y algodón, con el compuesto cristalizabile descrito en el Ejemplo 11.

5. Una tela tejida que contenía 67 % de fibras cortas tipo algodón de poli(tereftalato de etileno, y 33 % de fibras de algodón, se foulardeó con la dispersión acuosa descrita en el ejemplo 11. para proporcionar el 3 % en peso de sólido en el tejido, que luego se calentó en un bastidor de estirado, a 180°C. durante 30 segundos. El tejido se sometió a continuación a una serie de 30 ciclos de lavado en seco como se describe en el ejemplo 5. Después del último lavado en seco el tejido tratado no desarrolló carga electrostática estable al frotarse contra una tela de poli(tereftalato de etileno) mientras que una tela análoga sin tratar desarrolló una carga electrostática que persistió durante bastantes segundos haciendo que el polvo, la suciedad y las cenizas fueran atraídas por la superficie. El tejido tratado se mojaba mejor por el agua que el tejido sin tratar.

EJEMPLO 14.

25. Aclara el tratamiento duradero de una tela que contenía fibras de poli(tereftalato de 1,4-bismetilenociclohexano) y lana, y el ejemplo comparativo indica que el tratamiento no es eficaz en tejidos que contengan tereftalato de polietileno y lana, dado que las unidades repetidas que pro



3.10662

ducen cristalinidad en el compuesto utilizado para el tratamiento (en este caso unidades de tereftalato de 1,4 bismetileno ciclohexano) no son igual es a las unidades que producen cristalinidad en el artículo tratado (en este caso unidades de tereftalato de etileno).

5. lo tratado (en este caso unidades de tereftalato de etileno).
- Se calentaron a la presión atmosférica, a 272° hasta haberse desprendido el volumen teórico de metanol, 97 partes de tereftalato de dimetilo, 51,5 partes de 1,4-bis hidroximetil ciclohexano, 220 partes de poli(oxietileno) glicol de peso molecular medio 1540, y 0,074 parte de titanato de tetrabutilo.
10. El producto resultante (relación de viscosidad 1,16 medida en una solución al 1 % en ortoclorofenol, a 25°C., fundía (como indicó la pérdida de final de bi-refringencia) a 248°C. El producto se reblandeció a 200°C. y se vertió en agua con agitación enérgica, para dar una dispersión al 10 % peso/volumen, a la que se añadió lauril-sulfato de sodio (0,015 % en peso con respecto a los sólidos dispersados). Luego se agregó Santonox R (Marca Comercial Registrada Monsanto) (0,5 % en peso con respecto a los sólidos dispersados), en forma de una solución al 50 % peso/volumen en glicol polietilénico 200.
15. Una tela tejida que contenía 55 % de poli(1,4 bis metileno ciclohexano tereftalato) y 45 % de lana, se foulardeó con la dispersión acuosa para proporcionar el 3 % en peso de sólidos en el tejido. Este se calentó luego en un bastidor de estiraje, a 170°C. durante 30 segundos.
- 20.
- 25.
- 30.



300662

- El tejido se sometió a continuación a -
- una serie de 30 ciclos de lavado en seco como se -
- describe en el Ejemplo 8. Después del último ciclo
- de lavado en seco la tela se aclaró en un agua de
5. conductividad $1,5 \times 10^{-3}$ mus, se secó por rotación
- durante 2 minutos y luego en el tambor de volteo a
- 60°C. La resistencia longitudinal de una muestra de
- 177,8 x 38,1 mm con un 65 % de humedad relativa, -
- fué de $1,1 \times 10^5$ megaohmios, comparada con 3×10^6
10. megaohmios de la tela sin tratar. Después de este -
- tratamiento, el tejido se mojaba todavía fácilmente
- por el agua y ésta desplazaba fácilmente el aceite
- de la tela.

EJEMPLO 14A.

15. Se repitió el ejemplo 14 utilizando una
- tela tejida con el 55 % de poli(terefta
- lato de etileno) y 45 % de lana. El tejido tratado
- se sometió a 10 ciclos de lavado en seco y se acondi-
20. cionó como se describe en el ejemplo 8; tenía una
- resistencia eléctrica de 1×10^6 megaohmios y desa-
- rrolló carga electrostática igual que la tela sin -
- tratar, indicando así que el tratamiento no es efi-
- caz cuando las unidades repetidas que dan lugar a
- la cristalinidad en el compuesto usado para el tra-
25. tamiento (en este caso unidades de tereftalato de -
- linidad en el compuesto usado para el tratamiento -
- (en este caso unidades de tereftalato de 1,4-bis me-
- tileno ciclohexano) no son iguales a las unidades -
- que producea la cristalinidad en el artículo trata-
30. do (en este caso unidades tereftalato de etileno).

300662



EJEMPLO 15.

- Aclara el tratamiento de una tela de poli (tereftalato de etileno, con un compuesto de polímero cristalizabile que contiene como grupos ac
5. tivos, grupos acuo-solvatables de polioxietileno. Indica que este tratamiento de poli(tereftalato de etileno, no es duradero cuando la cristalinidad en el - compuesto polímero cristalizabile se debe a la cristalinidad de segmentos de unidades repetidas de poli(te
10. reftalato de tetrametileno) que difieren de las del - artículo moldeo, pero si es duradero cuando la cristalinidad se debe a unidades repetidas de poli(tereftalato de etileno).

- Se calentaron juntas en condiciones de intercambio de ester, y luego a 282°C. en vacío para -
15. eliminar el glicol en exceso, 97 partes de tereftalato de dimetilo, 112,5 partes de glicol tetrametilénico, 85,5 partes de poli(oxietileno) glicol de peso molecular medio 1540 0,0388 partes de óxido de plomo y
20. 0,0855 parte de 2,6-di-ter-butil-4-metil fenol. El producto resultante (relación de viscosidad 1,16 medida en una solución al 1 %. en ortoclorofenol a 25°C). fundió a 185°C. (como demostró la pérdida final de - cristalinidad). El producto se fundió a 200°C. y se
25. vertió en agua con agitación enérgica, para proporcionar una dispersión al 10 %. peso/volumen a la dispersión se le añadió un pirogalol antioxidante (2 %. en peso sobre la base de los sólidos de la dispersión.

- Un tejido tipo tafetán liso del 100 %. de
30. poli(tereftalato de etileno) se foulardeó con la dis-



300652

persión acuosa para proporcionar un 3 % en peso de sólidos en el tejido, que se calentó luego en un bastidor de estiraje, a 200°C. durante 5 minutos.

- El tejido se sometió luego a una serie
5. de 10 ciclos de lavado en seco y se acondicionó como se describe en el ejemplo 8. La resistencia longitudinal de una muestra de 177,8 x 38,1 mm. con un 65 % de humedad relativa, fué de $2,3 \times 10^6$ megaohmios.
10. El ejemplo anterior se repitió con la excepción de que la composición de tratamiento se preparó partiendo de 31 partes de glicol etilénico, en lugar de glicol tetrametilénico. El producto (relación de viscosidad 1,16 medida en una solución al
15. 1 % en ortoclorofenol a 25°C) fundió, como indicó la pérdida final de cristalinidad, a 218°C. Una tela de 100 % de poli(tereftalato de etileno) se trató como antes, con una dispersión del producto y se sometió a una serie de 20 ciclos de lavado en seco
20. como se describe en el ejemplo 8. La resistencia longitudinal de una muestra de 177,8 x 38,1 mm. con una humedad relativa de 65 %. fué de $3,6 \times 10^4$ megaohmios.
- Este ejemplo indica que el tratamiento
25. es solamente eficaz cuando las unidades repetidas que dan lugar a la cristalinidad en el compuesto usado para el tratamiento son iguales a las unidades que producen cristalinidad en el artículo tratado.
- 30.



EJEMPLO 16.

300662

5. Aclara el tratamiento de hilo prácticamen
te no cristalino de poli(tereftalato de
etileno) con un compuesto polímero cristalizalble que
contenga grupos activos constituidos por grupos polio
xielileno acuosolvatables.

10. Se calentaron de 200 a 220°C. durante un
período de 5,5 horas en el que se eliminaron por des-
tilación 60 partes de metanol, 194 partes de terefta-
lato de dimetilo, 155 partes de glicol etilénico, 305
partes de glicol poli (oxietilénico) de peso molecu -
lar medio 1540, 0,385 parte de 2,6-di-ter-butil-4 me-
tilfenol, 0,1512 parte de acetato cálcico y 0,0388 -
15. parte de trióxido de antimonio. Se añadió ácido fosfo
roso en forma de una solución acuosa al 26,3 %. 0,844
partes, y el material fundido se trasladó a un tubo -
de polimerización calentado a 284°C. Después de elimi
nar por insuflación con una rápida corriente de nitró
20. geno, en glicol en exceso, la presión se redujo a 0,1
mm. de mercurio, y la polimerización se continuó du -
rante 45 minutos. El producto resultante (relación de
viscosidad 1,21 medida en una solución al 1 %. en or-
tochlorofenol a 25°C). fundió a 188°C (como indicó la
pérdida final de cristalinidad). El producto se fun -
25. dió a 200°C. y se vertió en agua con agitación enérgi
ca, para dar una dispersión al 10 %.peso/volumen, a
la que se agregó lauril sulfato de sodio (0,015 %. en
peso sobre la base de los sólidos dispersados. Se -
agregó un antioxidante Santonox R (Marca Comercial Re
30. gistrada Monsanto) (0,5 %. en peso sobre la base de -



los sólidos dispersados), en forma de una solución al 50 %. peso/volumen en glicol polietilénico 200 a la dispersión.

- La dispersión acuosa se aplicó a un hilo hilado de poli(tereftalato de etileno de 160 deniers y 24 filamentos de bi-refringencia 8, por medio de un rodillo de contacto (diámetro 63,5 mm. a 25 r.p.m. El hilo se estiró a continuación haciéndolo pasar 8 veces alrededor de un rodillo de alimentación calentado, (diámetro 127 mm) a 110°C., y seis veces alrededor de un rodillo calentado de estiraje (diámetro 127 mm) a 175°C. La relación de estiraje era de 3,22. El hilo estirado, que contenía 2 % de sólidos con respecto al peso del mismo, se arrolló sometido a tensión, en una bobina, del modo corriente.

- Una muestra del hilo tratado se torció a cinco vueltas/pulgada y se tejió en una tela tipo tafetán liso con 100 hilos de urdimbre por pulgada y 100 hilos de trama por pulgada. Este tejido se sometió a una serie de 30 ciclos de lavado en seco y se acondicionó como se describe en el Ejemplo 8. La resistencia longitudinal de una muestra de 177,8 x 38,1 mm. y una humedad relativa de 65 % fué de 1×10^4 megohmios. La resistencia de una muestra tejida de hilo sin tratar era superior a 10^7 megohmios, tanto antes del tratamiento de lavado en seco, como después. Terminado el tratamiento anterior de lavado en seco, el tejido tratado era todavía fácil de mojar por el agua y no desarrollaba carga electrostática por fricción.

300662



EJEMPLO 17.

Aclara la adherencia mejorada a los -
aprestos textiles del hilo de poli(tereftalato de etileno) tratado con un compuesto polímero cristalizante que contenga grupos activos -
5. constituidos por grupos polioxietileno, acuosolubles.

El hilo estirado, sin torsión y tratado de poli(tereftalato de etileno), descrito en -
10. el ejemplo 16. se aprestó por un solo cabo con una solución acuosa de poli(ácido acrílico) para proporcionar 5 % en peso de poli(ácido acrílico) sólido en el hilo seco. Luego se aplicó lubricante N (Marca Comercial Registrada Allied Colloids) (1 % en peso con respecto al hilo) Se tejió una tela con
15. 90 hilos de urdimbre y otros tantos de trama utilizando hilo aprestado para la primera, y sin aprestar para la segunda. El resultado en el tejido de la urdimbre fué completamente satisfactorio, en cambio, se vió la imposibilidad de utilizar para el te
20. jido una urdimbre preparada de hilo de poli(tereftalato de etileno) sin torcer, aprestado y sin tratar, debido a los cabos rotos, como resultado de la falta de adherencia entre la fibra y el apresto.

25. La mejora en la adherencia se demostró directamente por medio de un aparato en el que el -
hilo aprestado, tensado por un peso de 10 g. se sometió a la abrasión con una humedad relativa del -
40 %, con una varilla de bronce pulido de 0,5 cm de
30. diámetro. El hilo tensado daba una vuelta completa

300662



- alrededor de la varilla y se hacía rozar contra ella en un movimiento alternativo de 12 cm. de amplitud. El número de restregados necesarios para hacer que los filamentos se separan uno de otro, se determinaba visualmente. En el caso del hilo tratado, y aprestado, se precisan 700 restregados, mientras que la adherencia del hilo sin tratar y aprestado, se deterioró dando lugar a que los filamentos se separan unos de otros después de 10 restregados solamente.

EJEMPLO 18.

- Aclara el tratamiento de tela de poli(tereftalato de etileno) con compuestos polímeros cristalizados que contienen grupos activos constituidos por grupos poli(oxietileno) acuosolubles, y en especial aclara la gama optima de relaciones molares de tereftalato de etileno-poli(tereftalato de etileno).

- El tereftalato de dimetilo, el glicol etilénico y el poli(oxietileno)glicol de un peso molecular medio de 1.540, se sometieron a las condiciones de intercambio de esteres en proporciones tales que se obtuvieran relaciones molares de copolímeros de tereftalato de etileno-poli(tereftalato de oxietileno) de 1:1, 3:2, 2:1, 5:2, 3:1, 4:1, 5:1 y 8:1. Estos productos se dispersaron en agua y se aplicaron con pirogalol como antioxidante, a una tela de 100 % de poli(tereftalato de etileno) que luego se calentó a 200°C. durante 5 minutos. Las telas tratadas se sometieron a ciclos de 10, 20 y

300662



30 lavados en seco y se acondicionaron como en el -
Ejemplo 8. Los datos para los copolímeros y las re -
sistencias eléctricas de muestras de 177,8 x 38,1 mm
de las telas tratadas con un 65 % de humedad relati
5. va, se indican en la tabla siguiente.

Relación molar tereftalato de etileno-tereftalato de polioxi-etileno	Punto de fusión cristalina, °C	Relación de viscosidad.	Resistencia eléctrica de la tela tratada (megachmios) despues de		
			10 lavados.	20 lavados.	30 lavados.
1:1	126	1.40	96×10^4	2.0×10^5	3.8×10^5
3:2	148	1.47	2.3×10^4	6.9×10^4	1.4×10^5
2:1	176	1.36	1.7×10^4	2.2×10^4	7.3×10^4
5:2	204	1.21	5.8×10^3	1.9×10^4	2.9×10^4
3:1	188	1.21	3.7×10^3	1.5×10^4	3.1×10^4
4:1	218	1.19	1.4×10^4	1.9×10^4	2.7×10^4
5:1	214	1.23	1.0×10^4	2.5×10^4	3.5×10^4
8:1	222	1.22	2.1×10^5	2.5×10^5	3.4×10^5

Estos resultados indican que existe una
gama optima de relaciones molares de tereftalato de
etileno-tereftalato de polioxi-etileno. Para copolí-
meros derivados de poli(oxietileno)glicol de peso -
5. molecular medio 1.540, la gama óptima de relaciones
molares es de 2:1 a 5:1. Los copolímeros de relacio
nes molares inferiores a 2:1, acusan una duración -
reducida a causa del hecho de no contener unidades

300662



- repetidas de tereftalato de etileno, suficientes para darle, en la forma cristalina, un grado elevado de cristalinidad. Los copolímeros de relaciones molares superiores a 5:1 acusan buena duración; sin embargo contienen proporciones de grupos de polioxietileno inferiores a los de relación molar 2:1 a 5:1 y, por tanto, constituyen agentes antiestáticos menos eficaces.

EJEMPLO 19.

10. Este ejemplo aclara la preparación y tratamiento con un compuesto polímero que tiene grupos activos acuo-solvatables en presencia de uno y dos antioxidantes. En presencia de dos antioxidantes se demuestra un efecto sinérgico.
15. El copolímero cristalizable descrito en el Ejemplo 8 y preparado partiendo de tereftalato de dimetilo, glicol etilénico y glicol poli(oxietilénico) de peso molecular medio 1.540, se fundió a 200°C y se vertió en agua con agitación enérgica, para proporcionar una dispersión al 10 % peso/volumen, que se dividió en tres partes a las que se agregó (1) dinonilditiocarbamato de zinc (1 % en peso sobre la base de los sólidos dispersados), (2), 2-o-metilciclohexil-4,6-dimetilfenol (1 % en peso con respecto a los sólidos dispersados) y (3), una mezcla 50-50 % en peso de estos antioxidantes (1 % en peso sobre la base de los sólidos dispersados), respectivamente. Con estas dispersiones acuosas se foulardearon telas de poli(tereftalato de etileno) para depositar 3 % en peso de copolímeros en la tela, seca y pesada. Las te -
- 20.
- 25.
- 30.

300662



las se calentaron luego a 200°C. durante 10 minutos y se pesaron de nuevo.

% pérdida peso

(1) 50 % (2) 22 % (3) 5 %

5. EJEMPLO 20.

Constituye un ejemplo comparativo que muestra que la presencia de unidades - poli(oxietileno) en un compuesto cristalizabile que contiene unidades ester, es insuficiente para dar - un efecto duradero, si la cristalinidad se debe uni camente al poli(oxietileno).

Muestras de tafetán del 100 % de poli (tereftalato de etileno), se trataron respectivamente con soluciones al 20 % en agua, de poli(ortoftalato de polioxietileno) y poli(tereftalato de polioxietileno) como baño de foulardeo en el proceso descrito en el Ejemplo 8. El poli(ortoftalato de polioxietileno) y el poli(tereftalato de polioxietileno) se prepararon por intercambio de esteres de glicol poli(oxietilénico) de peso molecular medio 1.500, - con ortoftalato de dimetilo, y con tereftalato de - dimetilo, utilizando acetato de zinc como catalizador, en ambos casos. Los poliesteres resultantes tenían Relaciones de Viscosidad (medidas en soluciones al 1 % de ortoclorofenol a 25°C) de 1,36 y - 1,91 respectivamente. El glicol poli(oxietilénico) utilizando dió una relación de viscosidad de 1,12. Ambos poliesteres cristalizaron al enfriarse; la - cristalinidad presente era debida a los segmentos - poli(oxietileno) y los cristales fundieron a 39-42°C

300662 25



y a 37-38°C, respectivamente. En el caso de los dos compuestos, los tejidos tratados, lavados con detergente, lavados y secados, no tenían unidades poli(oxietileno) en la superficie, no eran fácilmente mojados por el agua y desarrollaban carga electrostática y se ensuciaban del mismo modo que el tejido sin tratar.

Estos resultados indican que la presencia de unidades poli(oxietileno) en un material cristalizabile que contenga unidades ester, es insuficiente para proporcionar un efecto duradero, si la cristalinidad se debe solamente a los segmentos poli(oxietileno).

EJEMPLO 21.

Constituye un ejemplo comparativo indicador de que el tratamiento no es eficaz cuando las unidades repetidas que dan lugar a la cristalinidad en el compuesto usado para el tratamiento (en este caso unidades tereftalato de etileno) no son iguales a las unidades que proporcionan la cristalinidad en el artículo tratado (en este caso, unidades hexametileno adipamida).

Se repitió el Ejemplo 11, utilizando la tejida tipo tafetán liso de nylon 6,6 o sea 100% poli(hexametileno adipamida). El material tratado se sometió a 10 ciclos de lavado en seco como se describe en el Ejemplo 8, y luego se aclaró en agua de conductividad $1,5 \times 10^{-3}$ mus, secada por rotación durante 2 minutos y luego en el tambor rotativo a 60°C. La resistencia longitudinal de una muestra de 177,8 x

300662



- 38,1 mm y una humedad relativa de 65 %, era de 7,5 x 10⁶ megohmios. La tela desarrolló carga electrostática igual que la tela sin tratar indicando con ello que el tratamiento es ineficaz cuando las unidades repetidas que dan lugar a la cristalinidad en el compuesto usado para el tratamiento (en este caso unidades tereftalato de etileno) no son iguales a las que producen cristalinidad en el artículo tratado (en este caso unidades hexametileno adipamida).
- 5.
10. EJEMPLO 22.
- Se repitió el Ejemplo 12 utilizando una tela tejida que contenía 55 % de fibras de poli(tereftalato de 1,4-bis metileno ciclohexano) y 45 % de lana. El tejido tratado se sometió a 10 ciclos de lavado en seco y se acondicionó como en el Ejemplo 8; la resistencia eléctrica era de 3,2 x 10⁶ megohmios. El tejido era difícil de mojar por el agua y se ensuciaba del mismo modo que el tejido sin tratar, indicando con ello que el tratamiento es ineficaz cuando las unidades repetidas que producen cristalinidad en el compuesto usado para el tratamiento (en este caso unidades tereftalato de etileno) son distintas de las unidades productoras de cristalinidad en el artículo tratado (en este caso unidades tereftalato de 1,4-bis metileno ciclohexano).
- 15.
- 20.
- 25.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modifi-
- 30.

306662



- caciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fechas 5 de junio, 31 de octubre, 31 de octubre de 1.963 y 10 de enero y 10 de enero de 1.964 bajo los números 22323/63, 43055/63, 43056/63, 1230/64 y 1231/64 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años, en España "Procedimiento para el tratamiento de artículos moldeados, fabricados partiendo de un poliéster cristalizabile", caracterizándose por lo siguiente:
15. 1ª. "Procedimiento para el tratamiento de artículos moldeados, fabricados partiendo de un poliéster cristalizabile", esencialmente lineal, con un compuesto polímero cristalizabile, insoluble en agua, en el que dicho compuesto polímero cristalizabile contiene en una molécula sencilla, (A) unidades idénticas repetidas, suficientes, con las que forman las partes cristalizables del poliéster, para proporcionar la cristalizabilidad del compuesto, y (B) por lo menos un grupo activo que sirve para modificar la superficie del artículo moldeado; dicho grupo activo se elige de por lo menos uno de los siguientes: un grupo ácido, un grupo básico, un grupo sal ionizable, un grupo polímero, acuo-solvatable como se ha definido, un grupo antioxidante, un grupo que absorbe la luz ultravioleta de longitud de onda 290-400 mμ



300662

y la disipa de modo inocuo para el artículo moldeado de poliester, un grupo que contiene grupos acuo-repe-lentes sobre la base de silicio o fluor, un grupo de tinción, un grupo polímero que contenga varios radica

5. les hidroxilo alcohólico, y un grupo polímero que con tenga varios radicales -CO-NH-; el mencionado compues to polímero cristalizabile tiene un punto de fusión su perior a 100°C., medido por la temperatura de desapa rición de la bi-refringencia; el tratamiento menciona

10. do se realiza por aplicación del compuesto polímero - cristalizabile a la superficie del artículo moldeado y sometiendo éste con el compuesto, a un tratamiento - térmico a una temperatura superior a 90°C.

2ª.- Procedimiento para el tratamiento de

15. artículos moldeados, según reivindicación 1ª, con un compuesto polímero que tiene mas de un grupo activo - en la molécula.

3ª.- Procedimiento según reivindicaciones

20. 1ª ó 2ª, para el tratamiento de artículos moldeados, en el que el compuesto polímero cristalizabile contie ne, por lo menos, un grupo activo que es un grupo aci dico elegido de cualquiera de los siguientes:ácido - carboxilico, ácido sulfónico, ácido fosfónico y sales de dichos ácidos.

4ª.- Procedimiento según reivindicaciones

25. 1ª ó 2ª, para el tratamiento de artículos moldeados - con un compuesto polímero que contienea grupos nitro genados básicos.

5ª.- Procedimiento según reivindicaciones

30. 1ª ó 2ª, en el que por lo menos un grupo activo es un



grupo polioxietilénico acuo-solvatable 300602

- 6^a.- Procedimiento según reivindicaciones 1^a, 2^a ó 5^a, para el tratamiento de artículos -
moldeados fabricados de un poliéster cristalizabile -
5. esencialmente lineal con un compuesto polímero cristalizabile, insoluble en agua, en el que el grupo activo es un grupo polioxiálkilénico acuo-solvatable, derivado de un glicol polioxiálkilénico de un peso -
10. molecular medio del orden de 300 a 6.000 inclusive, y el compuesto cristalizabile tiene una Relación de Viscosidad comprendida entre 1,1 y 1,5, medida a -
25°C. en una solución al 1 % de ortoclorofenol.

- 7^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1^a, 2^a, 5^a ó 6^a, para el tratamiento de artículos moldeados con un compuesto polímero, en el que los grupos polioxiálkilénicos del compuesto se eligen de, por lo menos, uno de los siguientes: polioxietileno, polioxipropileno, polioxitrimetileno, polioxitetrametileno, polioxibutileno y copolímeros de los mismos.
15. 20.

- 8^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1^a, 2^a, 5^a, 6^a ó 7^a, en el que, las unidades repetidas de poliéster cristalizabile, -
son unidades de tereftalato de etileno, el compuesto
25. polímero cristalizabile contiene de 10 a 50 % en peso de unidades de tereftalato de etileno, junto con 90 a 50 % en peso de unidades de tereftalato de polioxietileno, y la relación molar de unidades de tereftalato de etileno a unidades de tereftalato de polioxietileno en el compuesto polímero cristalizabile
- 30.



está comprendida entre 2:1 y 6:1.

300662

- 9^a.- Procedimiento para el tratamiento -
de artículos moldeados, con un compuesto polímero, -
según cualquiera de las reivindicaciones 1^a, 2^a, 5^a
5. 8^a, en el que el grupo polioxietilénico se deriva de
un glicol polioxietilénico, de un peso molecular me-
dio comprendido entre 1.000 y 4.000 inclusive.
- 10^a.- Procedimiento, según cualquiera de
las reivindicaciones 1^a a 9^a, anteriores, para el -
10. tratamiento de artículos moldeados, fabricados de un
poliester, con un compuesto polímero, en el que en
la composición en tratamiento se disuelve o dispersa
un antioxidante.
- 11^a.- Procedimiento para el tratamiento
15. de artículos moldeados, que contengan poli(tereftala
to de etileno) cristalizabile -con una Relación de -
Viscosidad superior a 1,5 medida a 25^o en una solu -
ción de ortoclorofenol al 1 % - con una dispersión -
acuosa de un compuesto polímero cristalizabile que no
20. forma fibras, que contiene unidades tereftalato de
etileno suficientes para proporcionar cristalizabili
dad al compuesto, y contiene tambien un grupo activo
que sirve para modificar la superficie del artículo
moldeado, después del tratamiento, en el que el men-
25. cionado compuesto cristalizabile, no formador de fi -
bras es un copolímero que contiene de 10 a 50 %. en
peso de unidades repetidas de tereftalato de etile -
no, junto con 90 a 50 %. en peso de unidades repeti-
das de tereftalato de polioxietileno, que se ha deri
30. vado de un glicol polioxietilénico de peso molecular



300662

- medio 1.000 a 4.000, siendo la relación molar de - unidades de tereftalato de etileno a unidades de tereftalato de polioxietileno, de 2:1 a 6:1, la Relación de Viscosidad del copolímero de 1,10 a 1,50
5. y de alrededor de 100° el punto de fusión del compuesto, medido por la temperatura de desaparición de la bi-refringencia, en el que el tratamiento se lleva a cabo aplicando una dispersión acuosa del - compuesto polímero cristalizabile, en presencia de
10. un antioxidante, seguido por la aplicación al artículo moldeado, con el compuesto, de un tratamiento térmico a una temperatura de unos 90°C. para conseguir una capa duradera del compuesto sobre el artículo moldeado.
15. 12ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, en el que el compuesto polímero cristalizabile es un polímero de cadena ramificada.

20. 13ª.- "Procedimiento para el tratamiento de artículos moldeados, fabricados partiendo de un poliéster cristalizabile"; tal y como queda substancialmente descrita en la presente Memoria.

Esta memoria consta de cincuenta y ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15/10/50

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI
c. a.