

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case N°: F.17696.

315632

Memoria Descriptiva
sobre



"Procedimiento para modificar la superficie de artículos moldeados".

==.==.==.==.==.==

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en: Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

==.==.==.==.==.==

Este invento se refiere a un tratamiento para la modificación de la superficie de artículos moldeados tales como filamentos, fibras, tejidos, películas y análogos obtenidos de poliésteres sintéticos cristalizables.

5.

315632-2-



- Es bien conocido el tratamiento superficial de artículos moldeados obtenidos partiendo de poliésteres esencialmente lineales, cristalizables, con agentes para modificar las propiedades de los mismos, especialmente agentes anti-estáticos. Existen, en general, dos medios de aplicar dicho tratamiento: o bien el agente se acopla permanentemente a la superficie por enlaces covalentes nuevamente formados, como en el caso de injerto de radicales, determina dos tratamientos con isocianato, o tratamientos catalizados con ácidos o bases, o el agente se mantiene libremente por fuerzas polares o superficiales de tensión, u otras fuerzas de energías relativamente reducidas. Los poliésteres, a causa de su naturaleza relativamente no-polar, no desarrollan fuerzas muy elevadas con los agentes para el tratamiento superficial de este segundo modo; consiguientemente, ha resultado difícil aplicar un tratamiento superficial de poliésteres para obtener un efecto permanente y muy resistente con respecto al lavado, descrudado, limpieza en seco y otros procedimientos a que pueden someterse los artículos derivados. Se ha descubierto por fin, un método para la modificación de la superficie de artículos derivados de poliésteres esencialmente lineales, cristalizables, que proporciona una modificación prácticamente permanente, muy resistente al lavado, descrudado, limpieza en seco y otros procesos análogos y sin embargo no implica la formación de nuevos enlaces covalentes con la superficie existente del artículo.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
30. Se ha comprobado que la presencia, durante

315632 - 3 -



- el tratamiento, de un agente susceptible de hinchar el artículo moldeado introduce algunas mejoras, incluyendo una reducción en la temperatura verdadera, precisa para el tratamiento. Una ventaja especial de esta reducción en la temperatura de tratamiento, es
5. que la superficie de un artículo moldeado de poliéster puede en la actualidad recibir una modificación duradera por tratamiento en una dispersión acuosa que contenga un compuesto polímero cristalizabile y un agente de hinchazón, sin necesidad de una operación de tratamiento separada, a temperatura elevada. Los tejidos derivados de hilos distendidos de poliéster que no pueden calentarse a temperaturas elevadas, pueden sin embargo en la actualidad recibir un tratamiento superficial, más duradero, por medio del procedimiento
10. a que este invento se refiere.
- 15.

- Así pues, de acuerdo con este invento se proporciona un procedimiento para obtener un artículo moldeado constituido esencialmente por un poliéster
20. líneal cristalizabile, con una superficie modificada, duradera, que comprende el tratar el artículo moldeado con un compuesto polímero insoluble en agua, cristalizabile, caracterizándose dicho compuesto porque (A) tiene un punto de fusión cristalino superior a 100°C,
25. medido por la temperatura de desaparición de la birrefringencia, (B) contiene como mínimo un grupo activo que sirve para modificar la superficie del artículo moldeado, eligiéndose dicho grupo activo de por lo menos uno de los siguientes: un grupo ácido,
30. un grupo básico, un grupo salino ionizable, un grupo



- 4 - 315632

- polímero hidro-solvatable, como se define, un grupo anti-oxidante, un grupo que absorbe la luz ultravioleta de longitud de onda 290-400 mμ y la disipa de modo inocuo para el artículo moldeado, un grupo que contenga grupos hidrófobos sobre la base de silicio o flúor, un grupo tintóreo, un grupo polímero que contenga una serie de radicales hidroxilo alcohólico, y un grupo polímero que contenga una serie de radicales -CO-NH-; el procedimiento se aplica en presencia de un agente de hinchazón o distensión para el poliéster de que está constituido el artículo moldeado.

- En una aplicación preferida de este invento, se proporciona una dispersión estable de una solución de copolímero en agua, que comprende un copolímero bloque o de injerto, que contiene segmentos poliéster cristalinos y segmentos polioxietileno, disueltos en uno o más disolventes, uno de los cuales por lo menos es un agente de hinchazón o distensión para los poliésteres en su forma cristalina orientada.

- Debe tenerse en cuenta, que el artículo moldeado puede contener otros materiales, además del poliéster, por ejemplo puede constituir una mezcla comercial de fibras poliéstericas cristalinas orientadas, con fibras de algodón o de lana.

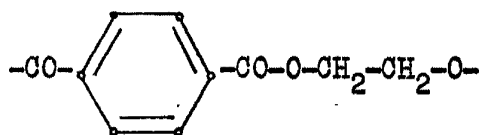
- Los poliésteres cristalizables esencialmente lineales, susceptibles de tratarse de acuerdo con este invento, incluyen poliésteres y copoliésteres formadores de fibras y películas derivados de poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de

315632-5-



tetrametileno), poli-(tereftalato de 1,4-di-metileno-ciclohexano), poli(etileno naftaleno-2,6-dicarboxilato), y poli(etileno difenoxietano-4,4'-dicarboxilato). En el caso de poli(etileno tereftalato), la unidad cristalizable repetida tiene la estructura

5.



y en copoliésteres que contengan unidades de tereftalato 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 contengan por lo menos 80 moles % de poli(tereftalato de etileno) han demostrado su éxito comercial especial. Los copolímeros especiales de poli(tereftalato de etileno) que han acusado alguna aplicación industrial

10.

15.

20.

y a los que este procedimiento puede aplicarse, incluyen aquéllos en los que el adipato, el sebacato, el isoftalato o sulfoisofalato substituyen al tereftalato; el oxidietileno o poli(oxietileno) substituye al etileno; el p-oxietoxibenzoato o p-oxibenzoato substituye al tereftalato; el pentaeritritol, glicerol, y sus derivados se introducen para formar puntos de ramificación de cadenas; o el monoalquil poli(oxietileno) glicol se introduce para limitar la longitud de cadenas. El poli(1,4-dimetileno-ciclohexano tereftalato)



ha demostrado también su utilidad comercial. Por la denominación "esencialmente lineal" se indica que el poliéster no tiene ramas o acusa un grado inferior de cadenas de ramificación insuficientes para hacer el poliéster insoluble en disolventes que disuelvan el polímero sin ramificar. El artículo moldeado de poliéster, se trata con preferencia en su estado orientado, o sea estirado, cristalino.

- 5.
10. El grupo activo presente en el compuesto polímero cristalizabile puede ser simple o polímero, y puede hallarse presente en forma de grupo extremo en la molécula, o puede acoplarse a otros grupos en una posición o en más de una. Desde luego, puede hallarse presente más de un grupo activo en la molécula del compuesto cristalizabile, y otros grupos que no proporcionen cristalizabilidad ni modificación superficial, pueden hallarse también presentes.
- 15.

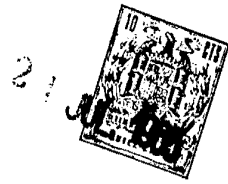
20. El efecto de incorporar un grupo ácido como grupo activo en el compuesto polímero cristalizabile consiste en hacer la superficie del artículo moldeado receptiva para materiales básicos tales como polímeros y copolímeros básicos o tintes básicos. El efecto de incorporar un grupo básico como grupo activo en el compuesto polímero cristalizabile, consiste en hacer la superficie del artículo moldeado receptiva para materiales de naturaleza ácida, tal como polímeros y copolímeros ácidos o tintes ácidos. Los grupos ácidos o básicos pueden incorporarse al compuesto polímero cristalizabile, en forma de sus sales ionizables en lugar de en forma de un ácido o base neu-
- 25.
- 30.



315632

tralizado.

- El grupo acídico o sal del mismo puede ser un ácido relativamente débil o una sal de un ácido relativamente débil, tal como un ácido carboxílico, o puede ser un ácido relativamente enérgico o una sal de un 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 artículos moldeados.
- 5.
10. El grupo acídico o la sal del mismo, pueden derivarse de un material monómero; así, por ejemplo, el compuesto cristalizabile puede contener grupos extremos acídicos, tal como grupos éster p-sulfobenzoico, o grupos acídicos difuncionales tales como grupos éster 5-sulfoisoftálico. El grupo ácido o sal del mismo
15. puede derivarse 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 el que el grupo activo es un
20. grupo básico o una sal de un grupo básico, se prefiere que el grupo básico sea nitrogenado. El grupo o grupos básicos nitrogenados pueden derivarse de un material monómero; así, por ejemplo, el compuesto cristalizabile puede contener grupos extremos básicos, tales como
25. N,N-dimetil hidrazida o grupos extremos éster dimetil-aminoetílico o grupos básicos difuncionales tales como grupos N-metildietanol-amina éster. El grupo o grupos básicos nitrogenados, pueden derivarse de un material polímero, tal como polietilenoimina, o poli(aminotriazol),
30. en cuyo caso el compuesto cristalizabile puede ser un



copolímero bloque o de injerto. El grupo o grupos básicos nitrogenados, pueden contener grupos básicos primarios, secundarios, terciarios o cuaternarios.

El efecto de incorporar un grupo polímero

5. solvatable en agua, consiste en hacer la superficie del artículo moldeado hidrófoba y por tanto, susceptible de mojarse por el agua. La suciedad, especialmente cuando se une a los artículos moldeados mediante sustancias oleaginosas, se elimina más fácilmente
10. por el agua o detergentes acuosos, cuando la superficie del artículo moldeado se hace más hidrófila, y se reduce también el nuevo depósito de suciedad de los medios detergentes. Como resultado, los artículos tratados se lavan más fácilmente y de modo más eficaz que
15. los artículos sin tratar. Otro efecto de la incorporación de un grupo solvatable en agua, es aumentar la capacidad de que se adhieran a la superficie del artículo moldeado los adhesivos, gomas y aprestos, incluyendo los aprestos textiles. En el caso de filamentos de hebras, estas mejoras en la adherencia de
20. los aprestos permiten que las hebras se utilicen como urdimbres en el tejido, sin someter primero las hebras a una operación de torcido.

- Por grupo polímero solvatable en agua, se
25. indica un grupo polímero derivado de un polímero soluble en agua, de peso molecular medio 300, como mínimo, excepto que en el caso en que el grupo polímero solvatable en agua es un grupo polioxilalquilenos, éste se deriva de un glicol polioxilalquilénico que tiene
 30. un peso molecular medio del orden de 300 a 6000 in-

315632 - 9 -



clusivo, y la Relación de Viscosidad del compuesto polímeros cristalizables, medida en una solución al 1% en ortoclorofenol 25°C es del orden de 1,1 a 1,5.

- Así, por ejemplo, los grupos polímeros derivados de polímeros solubles en agua tales como poli (alcohol vinílico), poli(étervinilmetílico), poli(N,N-dimetil acrilamida), metil celulosa, o hidroxietil celulosa, son adecuados para usarse como grupos activos.
5. Los grupos polímeros derivados de glicoles poli(oxialquilénicos) solubles en agua, son especialmente adecuados para usarse como grupos activos. Los grupos polioxialquilénicos adecuados, incluyen polioxietileno, polioxipropileno, polioxitrimetileno, polioxitetrametileno, polioxibutileno, y copolímeros de los mismos.
10. Cuando el grupo activo utilizado para modificar la superficie del artículo moldeado es un grupo polioxietilénico, los grupos polioxietileno derivados de glicoles polioxietilénicos, de un peso molecular medio de 300 a 6000, son muy adecuados y se prefiere especialmente utilizar grupos polioxietileno derivados de glicoles polioxietilénicos que tengan un peso molecular del orden de 1000 a 4000 inclusive. Se comprenderá que cuando se hace referencia a grupos polioxietilénicos derivados de un glicol polioxietilénico determinado, esto no implica necesariamente el uso del glicol polioxietilénico especial en la preparación del compuesto polímero cristalizables, indicando en cambio que el grupo polioxietilénico junto con los elementos del agua, es equivalente, en peso molecular, al glicol polioxietilénico especial; así, por ejemplo, un grupo
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

315632 - 10 -



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

5. Constituye una característica de este invento el no ser necesario que el compuesto polímero cristalizabile utilizado en el tratamiento sea por sí mismo susceptible de formar artículos moldeados tales como fibras o películas, y desde luego se prefiere usar un compuesto polímeros cristalizabile que no sea
10. "per se" susceptible de formar fibras, aunque pueden usarse compuestos polímeros cristalizables capaces de formar artículos moldeados.

15. En el caso particular de que el grupo activo es un grupo polioxialquilénico, se usa un compuesto polímero cristalizabile definida por una Relación de Viscosidad, del orden de 1,1 a 1,5, medida en una solución al 1% en ortoclorofenol a 25°C. Los compuestos polímeros cristalizables con los grupos activos y Relaciones de Viscosidad de este orden, no acusan propiedades de formación de fibras y películas. Los compuestos polímeros cristalizables dotados de Relaciones de Viscosidad superiores a este orden, aunque eficaces, son bastante más difíciles de dispersar en medios acuosos, y más difíciles de manejar, en solución y
20. en estado fundido, que los compuestos polímeros cristalizables dotados de Relaciones de Viscosidad de dicho orden.

30. Cuando el grupo activo es un grupo polioxietilénico, los compuestos polímeros cristalizables indicados contienen con preferencia de 10 a 50% en peso de unidades repetidas de tereftalato de etileno



315632 - 11 -

5. junto con 90 a 50% en peso de unidades repetidas de tereftalato de polioxietileno, derivadas de glicol polioxietilénico de peso molecular medio 1000 a 4000 estando comprendida entre 2:1 y 6:1 la relación molar de unidades de tereftalato de etileno a unidades de tereftalato de polioxietileno.

10. Los compuestos polímeros cristalizables pueden ser un polímero indistinto, o pueden ser un copolímero bloque o un copolímero de injerto. En general cuando el grupo activo es a su vez polímero, el compuesto polímero cristalizable, será un copolímero bloque o de injerto, y cuando el grupo activo no es polímero, el compuesto polímero cristalizable, en general será un copolímero indistinto, pero como variante puede ser un copolímero bloque o de injerto.
15. Cuando el grupo activo no es polímero y aparece solo como grupos finales en el compuesto polímero cristalizable, este último no es, estrictamente, un verdadero copolímero, sino, mejor, un homopolímero con grupos finales activos.
- 20.

25. Es desde luego posible aplicar un compuesto polímero cristalizable que contenga más de un grupo activo, o aplicar juntos o consecutivamente, dos o más compuestos polímeros cristalizables que contengan grupos activos diferentes.

30. Los agentes adecuados de hinchazón o distensión se eligen por su capacidad para inducir la cristalización en películas polímeras transparentes y amorfas obtenidas del poliéster formador de fibras. Por ejemplo, un compuesto adecuado como agente de hin-

315632-12 -



- chazón para artículos moldeados de poli(tereftalato de etileno) a una temperatura dada, puede observarse visualmente que induce la cristalización en películas de poli(tereftalato de etileno) transparentes y amorfas, cuando se trata con el compuesto a la temperatura dada. Los Ejemplos de compuestos adecuados en este invento como agentes de distensión, para artículos moldeados de poliéster, incluyen benzaldehído, alcohol bencílico, salicilato de metilo, cloroformo, tricloroetileno, o-diclorobenceno, ftalato de dimetilo, cloruro de metileno, oxalato de dietilo, succinato de dietilo, ioduro de metilo, tetracloroetano, o-fenilfenol, l-feniletanol. Los agentes de distensión preferidos son el o-fenilfenol, el l-feniletanol, el salicilato de metilo y el alcohol bencílico.
- 5.
- 10.
- 15.

Una relación adecuada del peso de compuesto polímero cristalizable al peso del agente de distensión está comprendida entre 2:98 y 95:5.

- Puede usarse una mezcla de compuestos de los cuales uno por lo menos es un agente de distensión para el artículo moldeado. El compuesto polímero cristalizable y el agente de distensión, pueden aplicarse separada o conjuntamente a la superficie del artículo moldeado. Los compuestos y el agente de distensión pueden aplicarse al artículo moldeado en forma de material fundido, como solución, o como suspensión o dispersión en un medio líquido. Se ha comprobado que un método relativamente sencillo y preferido para aplicar el compuesto y el agente de distensión, es partiendo de una suspensión o distensión en un di-
- 20.
- 25.
- 30.



315632 - 13 -

- solvente inerte o en agua o un medio acuoso. Puede hallarse también presente en la fase dispersa, un disolvente inerte que no sea agente de distensión para el artículo moldeado de poliéster. La solución o dispersión del compuesto polímero cristalizabile y el agente de distensión, puede contener también agentes de dispersión o de superficie activa, tintes, agentes de abrillantado óptico, favorecedores de la tinción, o antioxidantes.
- 5.
10. Con objeto de obtener un tratamiento superficial duradero, no es esencial calentar el compuesto polímero cristalizabile y el agente de distensión en contacto con la superficie del artículo moldeado. Desde luego, el tratamiento puede llevarse a cabo a la
15. temperatura ambiente. Sin embargo, especialmente cuando se usa una dispersión de un compuesto polímero cristalizabile y un agente de distensión en agua, se ha comprobado que la duración del tratamiento superficial con respecto al lavado, abrasión, etc., aumenta con la temperatura del tratamiento. Se ha observado que es útil llevar a cabo el tratamiento a la temperatura normalmente usada para teñir artículos moldeados de poliéster, o sea, entre 60° y 140°C.
- 20.
25. En la práctica se ha evidenciado la conveniencia de combinar el tratamiento superficial con un tratamiento de teñido o abrillantado óptico del artículo moldeado de poliéster. En este caso, si el agente de distensión actúa como favorecedor de la tinción, puede no ser preciso un portador separado del tinte.
30. La dispersión acuosa de un compuesto polímero crista-



- lizable y el agente de distensión, pueden añadirse al baño de tinción. Sin embargo, dado que la presencia de determinados tintes a concentración elevada parece obstaculizar a veces el tratamiento superficial, es a
5. menudo preferible añadir la dispersión acuosa en una fase posterior, o sea, cuando la concentración de tintes en el baño es reducida a causa del agotamiento sobre el artículo moldeado de poliéster. En estas condiciones, es esencial que la dispersión acuosa se esta-
10. bilice mediante el empleo de, por lo menos, un agente de dispersión o de superficie activa. Son adecuados muchos agentes de distensión, para estabilizar la dispersión acuosa del compuesto polímero cristalizable y el agente de distensión; figuran entre ellos las sales
15. de sodio de aceites de ricino sulfonado, las sales de sodio de alquileno-naftalenos sulfonados, o agentes de distensión basados en fosfatos de éter alquílico. Son también útiles los coloides protectores tales como la gelatina.
20. Los Ejemplos siguientes en los que todas las partes y porcentajes son ponderales, salvo indicación en contrario aclaran este invento, sin limitarlo en modo alguno.
- EJEMPLO 1 -
25. Este Ejemplo aclara un tratamiento superficial duradero de un género tejido de hebra de filamento de poli(tereftalato de etileno), en el que el tratamiento se lleva a cabo a la temperatura ambiente y a 60°C con una solución de un compuesto polímero
30. cristalizable, en alcohol bencílico, como agente de



315632-15-

distensión para el filamento estirado de hebra de poli(tereftalato de etileno).

5. Se calentaron de 194°C a 234°C, 194 partes de tereftalato de dimetilo, 155 partes de glicol etilénico, 440 partes de glicol poli(oxietilénico) de peso molecular medio 1540, 0,44 parte de fenol 2,6-di-ter-butil-4-metílico, 0,1512 parte de acetato cálcico y 0,0388 parte de trióxido de antimonio, durante un periodo de 4,5 horas en cuyo tiempo se separaron por destilación 57 partes de metanol. Se añadió ácido fosforoso (0,141 parte de una solución al 24,8% en glicol etilénico), y el material fundido se transportó a un tubo de polimerización calentado a 282°C. Después de eliminar el exceso de glicol por una rápida corriente de nitrógeno, la presión se redujo a 0,1 mm de mercurio y la polimerización se continuó durante 15 minutos. El producto resultante (Relación de Viscosidad 1,33 medida en una solución al 1% en ortoclorofenol a 25°C) se reblandeció a 40-50°C y se fundió como indicó la pérdida final de cristalinidad a 199-200°C.
- 10.
- 15.
- 20.

- Una solución de 20% de este compuesto en alcohol bencínico, se utilizó como baño de fulardeo, en el que se sumergió durante 2 minutos un tejido tipo tafetán de 100% de poli(tereftalato de etileno); la temperatura del baño citado se conservó a la temperatura ambiente para una muestra con tejido y a 60°C para una segunda muestra del mismo. Las telas se hicieron perder el exceso de solución y se enjuagaron en una mezcla de 10 partes de acetona y 90 partes de agua, lavándose a continuación en agua. Los tejidos
- 25.
- 30.

315632-16 -



se secaron finalmente en un secador de volteo, de aire caliente, a 60°C.

- La resistencia longitudinal de muestras de 178 x 38 mm tratadas y sin tratar del tejido, se midió al 65% de humedad relativa. Los géneros tratados se sometieron luego a una serie de 80 ciclos de lavado-secado, cada uno de ellos constituido por 6 minutos de lavado en una solución al 0,07% de polvo de jabón comercial a 60°C en una máquina lavadora doméstica, enjuagado en agua, 3 tratamientos de secado centrífugo, y secado en un secador de volteo de aire caliente a 60°C. Después del ciclo número 80 de lavado-secado, los tejidos se lavaron con agua de conductividad $1,5 \times 10^{-3}$ mhos, se secaron centrífugamente durante 2 minutos y por volteo a 60°C. La resistencia eléctrica longitudinal de muestras de 178 x 38 mm se midieron a la humedad relativa del 65%. Se obtuvieron los resultados siguientes:

	Resistencia (megaohmios)	
	Baño de fular de a 60°C	Baño de fular de a tempera tura ambiente
20.		
25.		

Los tejidos tratados después de 80 ciclos de lavado en seco, cuando se restregaban contra otro tejido

- 17315632



- de poli(tereftalato de etileno), en ningún caso desarrollaban carga electroestática, mientras que una tela análoga sin tratar acusaba una carga electroestática elevada que continuaba durante muchos segundos y hacia que la superficie atrajera polvo, suciedad y cenizas.
5. Las telas tratadas y lavadas se mojaban además fácilmente por el agua y el aceite se desplazaba del tejido por el agua.

EJEMPLO 2 -

10. Este ejemplo se refiere a un tratamiento superficial duradero de una tela tejida de filamento de hebras de poli(tereftalato de etileno) en el que el tratamiento se realiza a 60°C con una dispersión acuosa de un compuesto polímero cristalizante disuelto en benzaldehído, que constituye un buen agente de hinchazón para el poli(tereftalato de etileno).
- 15.

- El compuesto, preparado como se ha descrito en el Ejemplo 1, se disolvió en benzaldehído, para proporcionar una solución al 10%; se dispersaron 10 partes en volumen de esta solución, en 190 partes en volumen de agua, y la emulsión resultante se utilizó como baño de fulardeo en el que se trató durante 30 segundos un tejido tipo tafetán de poli(tereftalato de etileno) 100%, a una temperatura del baño de fulardeo de 60°C. El tejido se escurrió luego, se lavó y se secó como se describe en el Ejemplo 1. La tela tratada, sometida a 40 ciclos de lavado en seco, como se describe en el Ejemplo 1, no desarrolló carga electroestática apreciablemente estable, al frotarse y por tanto, era resistente a ensuciarse. La tela tratada y
- 20.
- 25.
- 30.



- 18 - 315632

lavada se mojaba también fácilmente por el agua y el aceite se desplazaba con facilidad de la tela, por medio del agua. La tela tratada, así sometida a 40 ciclos de lavado en seco y acondicionada como se describe

5. en el Ejemplo 1 tenía una resistencia eléctrica longitudinal (muestras de 178 x 38mm) de 2,8 por 10^3 megaohmios, comparada con 10^7 megaohmios para el tejido sin tratar.

EJEMPLO 3 -

10. Constituye un ejemplo comparativo que aclara que el tratamiento superficial de un tejido de politereftalato de etileno no es duradero cuando el tratamiento se realiza a 60°C con una dispersión acuosa de un compuesto polímero cristalizabile disuelto en benzoato de etilo que constituye un agente mediocre de

15. distensión para el poli(tereftalato de etileno), siendo en cambio duradero cuando se añade a la dispersión acuosa un buen agente de distensión, en este caso o-fenilfenol.

20. (I) El compuesto preparado como se describe en el Ejemplo 1, se disolvió en benzoato de etilo para proporcionar una solución al 10%. Se dispersaron 40 partes en volumen de esta solución, en 160 partes en volumen de agua, y la emulsión resultante se utilizó

25. como baño de fulardeo en el que se trató un tejido tipo tafetán del 100% de poli(tereftalato de etileno) durante 2 minutos, a una temperatura del baño de fulardeo de 60°C. Después de escurrir, lavar, secar, 10 ciclos de lavado en seco y acondicionar como se describe

30. en el Ejemplo 1, el tejido tratado tenía una

21



315632-19 -

una resistencia eléctrica longitudinal (muestra de 178 x 38 mm) de $1,4 \times 10^6$ megaohmios.

- (II) Se preparó un baño de fulardeo partiendo de 100 partes de una emulsión tal como se preparó en la sección (I) de este Ejemplo, a la que se añadió 0,5 parte de la sal sódica de o-fenil fenol y 1 parte de ácido acético glacial. Se trató un tejido tipo tafetán de 100% de poli(tereftalato de etileno) con este baño de fulardeo y se examinó como se describe en la sección (I) de este Ejemplo, excepto que la tela tratada se sometió a 40 ciclos de lavado en seco.
- 5.
- 10.

- La tela lavada y tratada tenía una resistencia eléctrica longitudinal (muestras de 178 x 38 mm) de $2,3 \times 10^4$ megaohmios, y frotada contra otra tela de 100% de poli(tereftalato de etileno) no desarrolló carga electrostática estable apreciable, y era por tanto resistente a la suciedad. La tela tratada y lavada era también mojada por el agua y el aceite se separaba fácilmente del tejido por medio del agua.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 4 -

- Se refiere al tratamiento duradero de un tejido que contenía fibras de poli(1,4-dimetileno ciclohexano tereftalato) y lana, utilizando un compuesto polímero cristalizabile, en el que la cristalizabilidad se debe a unidades de tereftalato de 1,4-dimetileno-ciclohexano, y el ejemplo comparativo demuestra que el tratamiento no es eficaz utilizando un compuesto polímero cristalizabile en el que la cris-
- 25.
- 30.

315632₂₀ -

21



talizabilidad se debe a unidades de tereftalato de etileno. Ambos ejemplos se refieren a tratamientos a 60°C en presencia de cloroformo, que es un buen agente de hinchazón para poli(tereftalato de 1,4-dimetil-enociclohexano).

5. Se calentaron a 272°C, a la presión atmosférica, hasta haberse desprendido el volumen teórico de metanol, 97 partes de tereftalato de dimetilo, 51,5 partes de 1,4-dihidroximetil ciclohexano, 220 partes de glicol poli(oxietilénico) de peso molecular medio 1540 y 0,074 parte de titanato de tetrabutilo. El producto resultante (Relación de Viscosidad 1,16 medida en una solución al 1% en ortoclorofenol, a 25°C), fundía a 248°C (como demostró la pérdida final de birrefringencia).
10. El producto se disolvió en cloroformo para dar una solución al 10%. Un material tejido que contenía 55% de poli(tereftalato de 1,4-dimetileno-ciclohexano) y 45% de lana, se trató con esta solución, por el procedimiento descrito en el ejemplo 1,
15. excepto el empleo de condiciones de tratamiento de 60°C durante 10 minutos. El tejido tratado, después de someterse a 40 ciclos de lavado en seco y acondicionado como se describe en el ejemplo 1, tenía una resistencia eléctrica longitudinal de $4,6 \times 10^4$ megohmios, (muestra de 178 x 38 mm).
20. EJEMPLO COMPARATIVO 4A -
25. El compuesto preparado como se describe en el ejemplo 1, se disolvió en cloroformo, para dar una solución al 10%. Un material tejido que contenía 55%
30. de poli(tereftalato de 1,4-dimetilenociclohexano) y



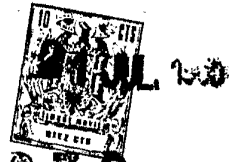
- 21 - 315632

- 45% de lana, se trató con esta solución por el procedimiento descrito en el ejemplo 1, excepto que las condiciones de tratamiento fueron 60°C durante 10 minutos. La tela tratada, después de someterse a 10 ciclos de lavado en seco y acondicionado como se describe en el ejemplo 1, tenía una resistencia eléctrica longitudinal de 2×10^6 megaohmios (muestras de 178 x 38 mm). El tejido era difícil de mojar con agua y se ensuciaba igual que el material sin tratar, indicando con ello que, incluso en presencia de un buen agente de hinchazón, el tratamiento es ineficaz cuando las unidades repetidas que producen la cristalinidad en el compuesto usado para el tratamiento (en este caso unidades de tereftalato de etileno) no son iguales a las unidades que producen la cristalinidad en el artículo tratado (en este caso, unidades de tereftalato de 1,4-dimetilenociclohexano).

EJEMPLO 5 -

- Este ejemplo se refiere a un tratamiento superficial duradero de un tejido del 100% de poli(tereftalato de etileno) en el que el tratamiento se lleva a cabo durante la tinción a 130°C utilizando un baño de teñido aditivo que contenía una dispersión acuosa de una solución de un copolímero de poli(tereftalato de etileno)-tereftalato de poli(oxietileno) en 1-feniletanol.

- El compuesto, preparado como se describe en el ejemplo 1, se disolvió en 1-feniletanol para dar una solución el 40%. A 140 partes de esta solución se añadieron 12 partes de una solución acuosa



al 83% de Aceite Rojo Turco. La composición resultante se calentó a 50°C y se agregó, con agitación, a una solución de 16 partes de gelatina en 212 partes de agua, también a 50°C. La dispersión resultante se

5. hizo pasar a través de un homogeneizador Manton-Gaulin, y luego se agitó hasta el enfriamiento.

Se preparó un baño de tinción añadiendo 0,33 parte de Azul Disperso 26 del Índice de Colores, 0,075 parte de sal disódica de ácido metileno dinaftaleno

10. sulfónico en forma de solución acuosa al 25%, y 3 partes de la dispersión preparada como se ha dicho, a 100 partes de agua. Un tejido tipo tafetán de 100% de poli(tereftalato de etileno), se tiñó a 130°C, durante 1 hora, en el baño de tinción anterior, utilizando

15. una relación de líquido de 30:1. El tejido así tratado, cuando se sometía a 40 ciclos de lavado en seco, como se describe en el ejemplo 1, no acusaba carga electrostática sensible, apreciable, al frotarse y, por tanto era resistente a la suciedad. El tejido tratado y

20. lavado se mojaba fácilmente por el agua y el aceite era desplazado sin dificultad por el agua. El tejido tratado, sometido a 40 ciclos de lavado en seco y acondicionado como se describe en el ejemplo 1, tenía una resistencia eléctrica longitudinal (muestras de 25. 178 x 38 mm) de $6,6 \times 10^4$ megaohmios, frente a los $5,5 \times 10^6$ megaohmios para el tejido sin tratar.

EJEMPLO 6 -

Este ejemplo se refiere a un tratamiento superficial duradero de un tejido derivado de una hebra distendida de poli(tereftalato de etileno) en

30.

315632²³ -

21



5. el que el tratamiento se aplica a 95°C añadiendo una dispersión acuosa de una solución de un copolímero de poli(tereftalato de etileno)-poli(tereftalato de oxietileno), en 1-feniletanol, después del procedimiento de teñido.
10. Se preparó un baño de tinción añadiendo 0,035 parte de Azul disperso 56 del Índice de Colores, 0,076 parte de la sal disódica del ácido metileno dinaftaleno sulfónico (en forma de solución acuosa al 25%), y 0,5 parte de una solución acuosa de ácido acético al 30%, a 100 partes de agua. Un material tejido de hebra de 'Crimplene' (Marca comercial registrada de los Solicitantes), poli(tereftalato de etileno) rizada, estabilizada por torsión falsa, se introdujo en el baño de tinción, utilizando una relación de líquido de 30:1. A continuación, el baño se calentó a 95°C y luego se añadió 0,35 parte de la sal sódica de o-fenil fenol, disuelta en un pequeño volumen de agua, durante un período de 20 minutos.
15. La temperatura del baño se conservó a 95°C durante 90 minutos, después de la adición final de dicha sal, y a continuación se agregaron 8 partes de la dispersión preparada como se describe en el ejemplo 5, a 200 partes del baño de tinción. La temperatura se conservó a 95°C durante 15 minutos más. En el transcurso de las operaciones anteriores, se agitó suavemente. El tejido así tratado, después de someterse a 20 ciclos de lavado en seco, como se describe en el ejemplo 1, no acusaba carga electrostática estable, apreciable, al frotarlo y, por tanto, era resistente a las
- 20.
- 25.
- 30.



315632²⁴ -

manchas. El tejido tratado y lavado, se mojaba fácilmente por el agua, y el aceite se desplazaba fácilmente del mismo por el agua. El tejido tratado, así sometido a 20 ciclos de lavado en seco, y acondicionado como se indica en el ejemplo 1, tenía una resistencia eléctrica longitudinal (muestras de 178 x 38 mm) de $5,7 \times 10^5$ megaohmios, frente a los 5×10^6 megaohmios del tejido teñido y sin tratar.

5.

EJEMPLO 7 -

10.

Este ejemplo se refiere a un tratamiento superficial duradero de película orientada biaxialmente de poli(tereftalato de etileno), para hacerla antiestática y reducir con ello su propensión a la atracción de polvo.

15.

El compuesto, preparado como se indica en el ejemplo 1, se disolvió en cloroformo para dar una solución al 10%, que se utilizó como baño de tratamiento en el que se sumergió durante 5 minutos a 35°C una tira de película biaxialmente orientada, de poli(tereftalato de etileno). La película tratada, ni aún después de lavar en solución de Persil al 0,07%, durante 1 hora a 50°C, acusó carga electrostática apreciablemente estable al frotarla y, por tanto, no atraía el polvo.

20.

25.

EJEMPLO 8 -

Este ejemplo se refiere al tratamiento de un monofilamento de poli(tereftalato de etileno, a fin de hacer hidrófila su superficie.

30.

El compuesto, preparado como se describe en el ejemplo 1, se disolvió en alcohol bencílico, para

315632 25 -

21



5. dar una solución el 15%, que se utilizó como baño de tratamiento en el que se sumergió durante 3 minutos a 60°C un pedazo de monofilamento de poli(tereftalato de etileno) de 0,15 mm de diámetro. El monofilamento tratado se lavó en metanol acuoso al 20% y luego se secó en una corriente de aire caliente.

10. Muestras del monofilamento tratado y sin tratar, se sumergieron en material oleaginoso y luego en agua. El primero se desplazó espontáneamente, de la muestra tratada, por la acción del agua, pero no pudo retirarse de la muestra sin tratar, ni aún sometida a condiciones de agitación enérgica.

N O T A

15. 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 modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento
20. se refiere a una solicitud de patente británica, presentada con fecha 22 de julio de 1964, nº 29581/64, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y
25. por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA MODIFICAR LA SUPERFICIE DE ARTICULOS MOLDEADOS"; caracterizándose por lo siguiente:

30. 1ª.- Procedimiento para modificar la superficie de artículos moldeados obtenidos de un poli-



21

315632

- éster esencialmente lineal, cristalizabile, caracterizado porque se trata el artículo moldeado con un compuesto polímero insoluble en agua, cristalizabile, que se caracteriza por (A) tener un punto de fusión cristalina superior a 100°C, medido por la temperatura de desaparición de la bi-refringencia; (B) contener segmentos cristalizables de unidades repetidas idénticas a las unidades repetidas que forman las partes cristalinas del artículo de poliéster moldeado,
5. y (C) contener por lo menos un grupo activo que sirve para modificar la superficie del artículo moldeado; dicho grupo activo se elije de por lo menos uno de los siguientes: un grupo ácido, un grupo básico, un grupo sal ionizable, un grupo polímero solvatable en agua, como se define, un grupo anti-oxidante, un grupo que absorbe luz ultravioleta de una longitud de onda de 290-400 m μ y la disipe de modo innocuo para el artículo moldeado, un grupo que contenga grupos hidrófugos a base de silicio o fluor, un grupo colorante, un grupo polímero que contenga varios radicales hidroxilo alcohólicos, y un grupo polímero que contenga varios radicales -CO-NH-; y el procedimiento se aplica en presencia de un agente de hinchazón para el polímero de que el artículo moldeado se compone.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

2^a.- Procedimiento según reivindicación 1^a, en el que los segmentos poliéster cristalizabile de unidades repetidas del compuesto polímero cristalizabile, son segmentos de poli(tereftalato de etileno).

30. 3^a.- Procedimiento según reivindicación 1^a,



315632

en el que los segmentos de poliéster cristalizable de unidades repetidas del compuesto polímero cristalizable, son segmentos de poli(tereftalato de 1,4-dimetilenociclohexano).

5. 4ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, en el que los segmentos de poliéster cristalizable de unidades repetidas del compuesto polímero cristalizable, son segmentos de poli(4,4'-dicarboxilato de etileno-1,2-difenoxietano).
10. 5ª.- Procedimiento según reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que el compuesto polímero cristalizable tiene más de un grupo activo en la molécula.
15. 6ª.- Procedimiento según reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que el compuesto polímero cristalizable contiene por lo menos un grupo activo que es un grupo ácido elegido de cualquiera de los siguientes grupos: ácido carboxílico, ácido sulfónico, o ácido fosfónico y sales de dichos ácidos, que sean compatibles con el agente de hinchazón.
20. 7ª.- Procedimiento según reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que el compuesto polímero cristalizable contiene grupos nitrogenados básicos.
25. 8ª.- Procedimiento según reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que uno por lo menos de los grupos activos es un grupo polioxialquilénico solvatable en agua, elegido de uno de los siguientes: polioxietileno, polioxipropileno y polímeros de los mismos.
30. 9ª.- Procedimiento según reivindicaciones 1ª a 5ª, u 8ª, en el que el grupo activo es un grupo polioxialquilenol solvatable en agua, derivado de un



315632

glicol polioxialquilénico que tiene un peso molecular medio del orden de 300 a 6.000 inclusive, y el compuesto polímero cristalizabile tiene una relación de Viscosidad de entre 1,1 y 1,5.

5. 10ª.- Procedimiento según reivindicaciones 1ª, 2ª, 5ª, 8ª ó 9ª, en el que las unidades repetidas de poliéster cristalizabile, son unidades de tereftalato de etileno, el compuesto 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 es de entre 2:1 y 6:1.
10. 11ª.- Procedimiento según reivindicaciones 1ª a 5ª u 8ª a 10ª, en el que el grupo polioxietileno se deriva de un glicol polioxietilénico de un peso molecular medio comprendido entre 1,000 y 4,000 inclusive.
15. 12ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 11ª anteriores, en el que el agente de hinchazón es 1-feniletanol, alcohol bencílico, salicilato de metilo u o-fenilfenol.
20. 13ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 12ª anteriores, en el que el tratamiento se aplica en presencia de una mezcla de disolventes, uno por lo menos de los cuales es el agente de hinchazón para el artículo moldeado de poliéster.
25. 14ª.- Procedimiento según cualquiera de las
- 30.

3 5632 - 29 -



- reivindicaciones 1^a a 13^a anteriores, en el que el compuesto polímero cristalizable y el agente de hinchazón se aplican separadamente o juntos como material fundido, como solución, o como suspensión o dispersión en un medio líquido.
5. 15^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 14^a anteriores, en el que el compuesto polímero cristalizable y el agente de hinchazón se aplican de una suspensión o dispersión en agua o un medio acuoso.
10. 16^a.- Procedimiento según reivindicación 15^a, en el que el disolvente inerte se halla presente en la fase dispersa.
15. 17^a.- Procedimiento según reivindicaciones 15^a ó 16^a, en el que el tratamiento del artículo moldeado, con el compuesto polímero cristalizable y el agente de hinchazón, se combina con un tratamiento de teñido del artículo moldeado a una temperatura comprendida entre 60°C y 140°C inclusive.
20. 18^a.- Procedimiento según reivindicaciones 15^a a 17^a, en el que la dispersión contiene por lo menos un agente de dispersión o de superficie activa, fomentador de la tinción o antioxidante.
25. 19^a.- "Procedimiento para modificar la superficie de artículos moldeados"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

315632 - 30 -



Esta memoria consta de treinta hojas escritas a máquina por una sola cara. 21 JUL 1935

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL
INDUSTRIES LIMITED.-

J. GOMEZ ACEBO Y MODESTO
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz